

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira - Bejaia
Faculté Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème :

**Analyse par CPG/SM des Essences Automobiles et
de Condensat Issus du Pétrole Brut Algérien.**

Elaboré par :

M^{lle} CHERRADOU Ghania

M^{lle} DJABOUR Nassima

Encadré par :

Pr. KACI Mustapha

Promotion: Juin 2013

Remerciements

*Au terme de notre travail ; nous tenons à exprimer
Nos remerciements les plus sincères et les plus
Profonds tout d'abord au bon dieu le tout puissant.*

*A notre promoteur M^r KACI Mustapha pour
Avoir accepté de nous encadrer et pour ces
Conseilles qui ont été précieux.*

*A M^r BOUDEBOUB, pour nous avoir guidé tout au long de notre
travail.*

A M^r IDER et M^r SAHNOUNE, pour leurs conseils.

A M^r SAIDANI, pour son aide.

*A toute l'équipe de laboratoire SONATRACH, NAFTAL de Béjaïa
Nos plus vifs remerciements vont aux membres du jury qui ont
accepté de lire et juger notre travail à la lumière de leurs compétences
notables dans ce domaine.*

*A toutes les personnes qui de près ou de loin, ont
Contribué à l'élaboration de ce travail.*



Merci à tous

Dédicaces

Je dédie ce travail

Aux mémoires de mon Père et mon Grand père Saïd,

*A celle qui m'a donné, par sa présence, un sens à mon existence,
celle qui m'a appris d'être femme et que dans la vie l'amour est sans
compter,*

A celle qui m'a soutenu nuits et jours et durant tous mon parcours.

Pour toi MAMAN le plus beau bienfait que le seigneur m'a donné.

Je dis merci.

A ma très chère grande mère maternelle DJIDA ZAHRA,

A mon adorable et unique sœur KATIA,

A mes chères tantes ; NAIMA et KHALTI KHOUKHA,

A mes oncles; et leurs épouses,

A mes cousines et cousins,

A mes copines de chambre A306,

A mon binôme NASSIMA et son adorable famille,

A mon Très chère Loupi,

A tous les membres de l'association AAJ et CSP de Tazmalt,

A tous mes amis(es),

Et à tous les étudiants de la promotion GP

GHANIA

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*A Mon cher père qui m'a beaucoup aidé avec son soutien tout au long
de mes études.*

*A Ma chère mère qui m'a entourée avec sa tendresse et qui n'a
cessée de prier pour moi.*

A Mes adorables frères: KARIM, NADJIB, ABDENOUR et SALIM

A mon adorable et unique sœur : LAMIA que j'aime profondément.

A mon adorable nièce : LENA que j'aime trop fort.

A tous le reste de la famille : oncles, tantes, cousines et cousins.

A mes deux belles sœurs que j'aime : AUDREY et MATHILDE.

A tous mes amis (es).

A Mes copines de chambre : MALIKA et KATIA.

A mon binôme : GHANIA et à son adorable famille.

Sans oublié ma très chère STELLA

Et à toutes la promotion GP.

A la mémoire de mes grands-parents

NASSIMA.

LISTE DES ABREVIATIONS

NAFTEC : Entreprise Nationale de Raffinage de pétrole, filiale de la Sonatrach

CFR: Cooperative Fuel Research

CPG: Chromatographie en Phase Gazeuse

SM: Spectrométrie de Masse

ASTM: American Society for Testing Materials

PI: Point Initial

PF: Point Finale

NO: Nombre d'octane

K_{uop}: Facteur de Caractérisation

CO: Monoxyde de carbone

NO: Monoxyde d'azote

PIONA : Paraffines, Iso paraffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatiques

C: Atomes de carbone

H: Atome d'Hydrogène

d: La Densité

TVR: La Tension de Vapeur Reid

BSW: Teneur en Eau et Sédiments

FID: Détecteur à Ionisation de la Flamme

CEMV : Contenu Energétique du Mélange carburé gazeux par unité de Volume

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Evolution de la consommation du super carburant et essence sans Plomb (HL/An).....	11
Figure 2 : l'évolution du prix du carburant super et sans plomb (Mois/Da).....	12
Figure 3 : Séparation des condensats du gaz naturel brut.....	15
Figure 4 : Différentes techniques chromatographiques.....	18
Figure 5 : principe de la chromatographie phase gazeuse.....	19
Figure 6 : Chromatographie en phase gazeuse.....	20
Figure 7 : injecteur splitless Direct	21
Figure 8 : injecteur à vaporisation	21
Figure 9 : colonne capillaire.....	22
Figure 10: colonne a remplie.....	22
Figure 11 : détecteur a ionisation De flamme.....	23
Figure 12 : détecteur spectromètre de Masse.....	23
Figure 13 : détecteur Catharomètres.....	24
Figure 14 : Principe de la spectrométrie de masse	27
Figure 15 : les composants d'une spectrométrie de masse.....	28
Figure 16 : Les composants de la CPG /SM.....	30
Figure 17 : Chromatogramme de la séparation des constituants d'hydrocarbure de l'échantillon deux d'essence sur une colonne capillaire de squalane.....	33
Figure 18 : Groupe d'hydrocarbures totaux des échantillons de type 1, 2, 9, 10, 38,39 et 43..	37
Figure 19 : La CPG/SM.....	39
Figure 20 : Histogramme de la comparaison des classes d'hydrocarbures composants les trios échantillon.....	51
Figure 21 : Spectre de masse du tetradecane.....	54
Figure 22 : Spectre de masse du cyclohexane.....	55
Figure 23 : spectre de masse du benzène.....	56
Figure 24 : Spectre de masse du toluene.....	54
Figure 25 : Courbe ASTM pour les Trois échantillons.....	62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Exemple de composition d'une essence par famille chimique.....	3
Tableau 2: composition des gaz d'échappement pour les essences commerciale.....	13
Tableau 3 : La composition des gaz d'échappements des moteurs automobiles à essence	13
Tableau 4 : Résultats d'analyses quantitatives des essences par la technique des pourcentages de surfaces	32
Tableau 5 : Contenu des hydrocarbures estimés par les deux méthodes $h \cdot w_{1/2}$ et de $t_r \cdot h$	33
Tableau 6 : Résultats d'analyse de PONA des composants d'essence dilué.....	34
Tableau 7 : Composition massique de l'essence sans plomb 98 utilisée comme référence	35
Spectroscopie <i>IR</i> .	
Tableau 9 : Pourcentage volumique moyen, minimum et maximum des groupes hydrocarbures totaux des échantillons commerciaux d'une essence de type.....	35
Tableau 10 : Série des couleurs	37
Tableau 11 : Classes d'hydrocarbures des trois échantillons.....	42
Tableau 12 : Les différents composants des trois échantillons.....	45
Tableau 13 : Les masses des trois échantillons.....	50
Tableau 14 : La densité des trois échantillons.....	57
Tableau 15 : Les valeurs de la constante caractérisant les trois échantillons.....	58
Tableau 16 : densité standard des trois échantillons.....	58
Tableau 17 : La tension de vapeur des trois échantillons.....	59
Tableau 18 : La tension de vapeur des trois échantillons.....	59
Tableau 19 : Points d'anilines des trois échantillons.....	60
Tableau 20 : L'indice de réfraction des trois échantillons.....	60
Tableau 21 : Distillation ASTM des échantillons.....	61
Tableau 22 : Le bilan volumétrique des trois échantillons.....	63
Tableau 23 : Masse moléculaire moyenne des deux carburants.....	64
Tableau 24 : facteur de caractérisation des deux carburants.....	65
Tableau 25 : Les relations caractérisant V et W.....	65

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 26 : Le pourcentage des hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques des échantillons.....	66
Tableau 27 : BSW des trois échantillons.....	67
Tableau 28 : La teneur en sel des trois échantillons.....	67
Tableau 29 : La couleur ASTM des trois échantillons.....	68
Tableau 30 : Résultats des propriétés physico-chimiques des échantillons.....	70

LISTES DES EQUATIONS

Equation 1.1	5
Equation 1.2.....	6
Equation 1.3.....	6
Equation 1.4.....	6
Equation 1.5.....	6
Equation 1.6.....	7
Equation 1.7.....	8
Equation 2.1.....	25
Equation 2.2.....	25
Equation 2.3.....	25
Equation 2.4.....	25
Equation 2.5.....	25
Equation 2.6.....	25
Equation 4.1.....	63
Equation 4.2.....	64
Equation 4.3.....	64

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralité sur les essences et condensat	3
I.1 Les essences	3
I.1.1 Composition de l'essence	3
I.1.2 Les différents types d'essence	4
I.1.2.1 Essence normale.....	4
I.1.2.2 Le supercarburant	4
I.1.2.3 Essence sans plomb	4
I.1.3 Essais usuels utilisés pour caractériser les essences	4
I.1.3.1 Caractéristiques physiques	4
I.1.3.1.1 Masse volumique (Densité)	5
I.1.3.1.2 La distillation ASTM.....	5
I.1.3.1.3 Le facteur de caractérisation	6
I.1.3.1.4 Masse molaire moyenne	7
I.1.3.1.5 La tension de vapeur (Reid).....	7
I.1.3.1.6 Le point d'éclair	7
I.1.3.1.7 Indice de réfraction	7
I.1.3.1.8 Couleur	8
I.1.3.2 Les caractéristiques chimiques	8
I.1.3.2.1 Teneur en eau et sédiments (BSW)	8
I.1.3.2.2 Teneur en sels	8
I.1.3.2.3 Point d'aniline	9
I.1.3.2.4 Indice d'octane	9
I.1.4 Production des essences et amélioration de l'indice d'octane	10
I.2 Production et consommation des essences en Algérie.....	11
I.2.1.1 Essence sans plomb.....	12
I.2.1.2 Essence super	12
I.2.2 Evolution des prix de carburants.....	12
I.3 Essence et l'environnement	13
I.3.1 Composition des gaz d'échappement	13

I.3.2 La nature et condition de formation des polluants automobiles	14
I.3.3 Les effets des polluants automobiles sur l'environnement.....	14
I.3.4 Nouvelles voies envisagées pour la réduction de la consommation des carburants	14
I.4 Le condensat	15
Chapitre II : Généralités sur la chromatographie CPG/SM.....	16
II.1. La chromatographie	16
II.1.1 Définition et Principe	16
II.1.2 Objectifs analytiques.....	16
II.1.3 Natures des phases.....	16
II.1.3.1 La phase stationnaire	16
II.1.3.2 La phase mobile	17
II.1.4 Influence de la polarité.....	17
II.1.4.1 Influence de la polarité des composés	17
II.1.4.2 Influence de la polarité de la phase mobile.....	17
II.1.4.3 Influence de la solubilité des composés.....	17
II.1.5 Classification des techniques de chromatographie	17
II.1.5.1 Classement par nature des phases	17
II.1.5.2 Classement par type d'appareillage	17
II.2 Chromatographie en phase gazeuse.....	18
II.2.1 Définition	18
II.2.2 Principe	19
II.2.3 Le gaz vecteur et régulateur de débit	19
II.2.4 Composition d'un chromatographe en phase gazeuse	20
II.2.4.1 Four	20
II.2.4.2 Injecteur	21
II.2.4.3 Colonne	22
II.2.4.4 Détecteur	22
II.2.4.5 Enregistreur.....	24
II.2.5 Grandeurs élémentaires de la CPG	24
II.2.5.1 Temps de rétention	24
II.2.5.2 Temps de rétention réduit	25
II.2.5.3 Le volume de rétention	25
II.2.5.4 Le coefficient de distribution	25
II.2.5.5 Le facteur de sélectivité (α)	25

II.2.5.6 Le facteur de capacité (K')	25
II.2.6 Application de la chromatographie en phase gazeuse	25
II.2.6.1 Analyse qualitative	26
II.2.6.2 Analyses quantitatives	26
II.2.7 Les Avantages de la CPG	26
II.3 La spectromètre de masse	26
II.3.1 Définition	26
II.3.2 Principe	27
II.3.3 Appareillages	28
II.3.3.1 L'ionisateur	28
II.3.3.2 L'analyseur de masse	28
II.3.3.3 Le détecteur	28
II.3.4 L'identification	28
II.4 Le couplage CPG/SM	28
II.4.1 Principe	29
Conclusion	30
Chapitre III : Rappels bibliographiques	31
Partie expérimentale	38
IV.1 Analyse chromatographique	38
IV.2 Caractérisation physico-chimiques des essences automobiles et du condensat	40
IV.2.1 La tension de vapeur Reid(TVR) (ASTM D323-99)	40
IV.2.2 La densité (ASTM D1298-99)	41
IV.2.3 Détermination de la teneur en eau et sédiments (BSW)	41
IV.2.4 Recherche des sels par la méthode potentiographique	42
IV.2.5 Détermination de la couleur par comparateur	42
IV.2.6 Indice de réfraction	43
IV.2.7 La distillation ASTM	43
IV.2.8 Détermination du point d'aniline	44
IV.3 Résultats de l'analyse par CPG	45
IV.3.1 Analyse qualitative	45
IV.3.2 Analyse quantitative	45
IV.3.3 Résultats de la spectrométrie de masse	54
IV.4 Analyses des différentes caractéristiques de nos trois échantillons	57

IV.4.1 La densité (ASTM D 29).....	57
IV.4.2 La tension de vapeur Reid (ASTM 323-99).....	57
IV.4.3 Le point d'aniline.....	59
IV.4.4 Indices de réfraction (ASTMD1218).....	60
IV.4 .5 La distillation ASTM (ASTM D 86).....	60
IV.4.6 Détermination de la masse molaire moyenne des deux carburants automobiles	63
IV.4.7 Détermination du facteur de caractérisation Kuop	63
IV.4.8 Le pourcentage de carbones aromatiques(C_A), naphthéniques(C_N) et paraffiniques (C_P)	64
IV.4.9 Détermination de la teneur en eau et sédiments (BSW), ASTM 4007-95.....	65
IV.4.10 La recherche des sels ASTM 6470	66
IV.4.11 La couleur ASTM D.1500.....	67
IV.4.12 Résumé d'analyse des différentes caractéristiques physico-chimiques effectuées dans notre étude	67
Conclusion générale	71

Introduction générale

L'utilisation de pétrole brut est large et variée. Il est constitué d'hydrocarbures; toutefois le pétrole brut ne peut être utilisé directement comme combustible. L'essentiel de ce pétrole est raffiné, transformé en plusieurs coupes pétrolières distinctes telles que les coupes naphthas d'où dérivent les essences automobiles [2].

Comme on peut aussi extraire la fraction du condensat de ce fameux or noir. Les carburants sont des produits issus du raffinage du pétrole. Ils sont souvent liquides, rarement gazeux dont la combustion en présence d'un comburant tel que l'air, fournit de l'énergie mécanique permettant le fonctionnement des moteurs thermiques, qu'ils soient à piston (de type essence ou diesel) ou bien à flux continu (réacteur d'avion).

Un bon carburant doit permettre un fonctionnement satisfaisant du moteur auquel il est destiné, en toutes circonstances.

La production des essences, à la fois en quantité suffisante pour satisfaire les besoins du marché, et en qualité conforme aux normes, est depuis longtemps un problème principal auquel l'industrie du raffinage doit faire face. Les soucis de préservation de l'environnement et l'évolution constatée dans la consommation des produits pétroliers qui se sont manifestés ces dernières années par le phénomène de mutation du parc automobile, ont rendu le problème de la production des essences plus complexe à résoudre [3].

Les essences commerciales ont différentes caractéristiques physiques et chimiques qui déterminent leur comportement et leur qualité et par conséquent leur prix.

Pour palier à ces inconvénients, de nombreux travaux ont vu le jour depuis le début des années cinquante et avaient pour objectif principal de mettre au point des méthodes de calcul prédictives permettant d'estimer le nombre d'octane des essences qui est la caractéristique de base à déterminer [6].

Le contrôle analytique des hydrocarbures est aujourd'hui bien établi et s'appuie, principalement sur les capacités de méthodes d'analyses comme la chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse. Depuis 1970, le couplage GPC/SM permet de résoudre l'identification de certains constituants et à mieux cerner leurs compositions chimiques.

L'objectif de notre travail, consiste à réaliser une étude comparative des principales caractéristiques physico-chimiques des essences automobiles, de type super carburant et sans plomb par CPG/SM. De plus la détermination de certaines propriétés telles que : la

densité, la tension de vapeur Reid, la BSW, les sels, la couleur, le point d'aniline et la distillation ASTM. Dans les mêmes conditions, la coupe condensat a été testée.

Le mémoire est structuré en quatre chapitres principaux :

- Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les essences et le condensat.
- Le deuxième chapitre porte sur la description des principales techniques d'analyses conventionnelles actuellement utilisées pour les hydrocarbures. La mise en œuvre du couple CPG/SM constitue l'essentiel de notre travail.
- Le troisième chapitre est consacré à une revue bibliographique résumant quelques études réalisées sur les carburants automobiles.
- Enfin, le quatrième chapitre est loin le plus important, décrit l'ensemble des résultats et leur discussion en comparant les différents paramètres des caractérisations de nos deux carburants.

Chapitre I : Généralités sur les essences et le condensat

C'est l'invention du moteur à explosion en 1862 et l'utilisation de la gazoline à la place de gaz de houille pour son alimentation qui allait propulser la demande en produits pétroliers.

En 1930, le français Eugène Houdry met au point le procédé du craquage catalytique qui permet de transformer des distillats lourds en essence. Quelques années plus tard, c'est le reformage catalytique qui est mis au point ; il vient à point nommé pour fournir des essences de bonne qualité à haut indice d'octane étant la caractéristique de base pour les essences, une notion nouvelle qui va permettre de développer des moteurs plus performants [1].

I.1. Les essences

L'essence est un liquide incolore ayant une odeur caractéristique comme elle peut être colorée en jaune. Elle est utilisée comme carburant issu du raffinage du pétrole qui peut alimenter un moteur thermique ou les moteurs à combustion interne à allumage commandé. Celui-ci transforme l'énergie chimique du carburant en énergie mécanique. L'essence est un mélange d'hydrocarbures volatiles et inflammables ayant des points d'ébullition entre environ 30°C (point initial) et 215°C (point final) ; elles renferment des hydrocarbures de C4 à C10 [2].

I.1.1. Composition de l'essence

L'essence est un mélange complexe d'hydrocarbures auxquels sont parfois ajoutés d'autres produits combustibles ou adjuvants. Sa composition dépend de l'origine géographique du pétrole et les procédés de raffinage utilisés.

Un distillat de pétrole est composé de molécules paraffiniques isolées, des noyaux aromatiques, naphthéniques et des oléfines.

Tableau1 : Exemple de composition d'une essence par famille chimique [3].

Composition par famille chimique % volume	Paraffines : 40-65% Naphtènes : 0-5% Oléfines : 0-20% Aromatiques : 15-45%
--	---

I.1.2. Les différents types d'essences

Les essences se répartissent en classes bien distinctes, selon les types de moteurs qu'elles alimentent. Ceux-ci présentent généralement des propriétés physiques semblables, mais diffèrent par leurs indices d'octane [2].

On distingue trois types principaux d'essences carburant : l'essence ordinaire, le super carburant et l'essence sans plomb.

I.1.2.1. Essence normale

Elle est composée essentiellement d'un mélange d'hydrocarbures de structures variées (paraffiniques, oléfiniques, naphthéniques, aromatiques (4% de benzène)) distillant à moins de 205 °C, auquel est ajouté entre autres un dope antidétonant à base de plomb. L'efficacité de la combustion est caractérisée par l'indice d'octane situé entre 89 et 92[4].

I.1.2.2. Le supercarburant

Il est de même nature que l'essence ordinaire, mais obtenu par un procédé de raffinage spécial afin d'améliorer l'indice d'octane qui est de 97 à 99. Sa composition diffère de l'essence ordinaire par la teneur en benzène plus élevée (4 à 6 %) due à la diminution du taux de plomb ; la teneur en soufre plus élevée (0,5 %) [5].

I.1.2.3. Essence sans plomb

L'essence sans plomb est principalement un mélange d'hydrocarbures et de composés oxygénés. Les essences sans plomb sont apparues en Europe et en France à partir de 1988. Le sans plomb a totalement supplanté le super avec plomb. Les additifs utilisés sont le MTBE (methyltertiobutylether), additif le plus employé, et le benzène, ajouté en vue d'améliorer l'indice d'octane. Compte tenu de la forte toxicité de ce dernier, sa teneur est légalement limitée (1 % depuis 2000) [5].

I.1.3. Essais usuels utilisés pour caractériser les essences

Les produits pétroliers sont caractérisés par un certain nombre d'essais qui sont d'un usage courant.

I.1.3.1. Caractéristiques physiques

La masse volumique, la courbe de distillation et la pression de vapeur des essences constituent les caractéristiques physiques les plus importantes pour obtenir, à la fois, un fonctionnement satisfaisant du véhicule et une faible émission d'hydrocarbures par évaporation [6].

I.1.3.1.1. Masse volumique (Densité)

La masse volumique est définie comme la masse de substance occupant l'unité de volume à une température de 15°C, 15,5°C, 20°C. L'unité de la densité dans le système international(S.I) est le kilogramme par mètre cube (kg/m^3); la mesure de la densité fait l'objet de la norme (NF-T60-101). La densité est définie comme le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température T au poids de même volume d'eau à une température standard. Le choix de l'état standard à 4°C permet l'identification des chiffres qui mesurent la densité et la masse volumique. Mais on peut déterminer la densité à n'importe quelle température et calculer ensuite la valeur de ρ_4^{20} selon la formule :

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + K(t-20) \dots \dots \dots (1.1)$$

Ou ρ_4^t est la densité à la température de l'essai ; K le coefficient de dilatation volumétrique (ses valeurs sont données dans la littérature) ; t est la température de l'essai en degré Celsius (°C).

La mesure expérimentale de cette propriété se fait par différentes méthodes telles que :

- La méthode du pycnomètre
- La méthode de l'aréomètre
- La méthode du densimètre électronique [7].

I.1.3.1.2. La distillation ASTM

La courbe de distillation d'une essence représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température.

Cet essai fait l'objet des normes suivantes : NF M07-002 pour les produits légers jusqu'au kérosène, et NF M07-009 pour les produits lourds (gasoil et fuel-oil). La norme anglo-saxonne correspondante est D 86[8].

La distillation consiste à chauffer un liquide jusqu'à son point d'ébullition, puis condenser les vapeurs produites, en repérant la température pour différents volumes condensés.

Elle est caractérisée par :

- Le point initial PI : température à laquelle la première goutte tombe du condenseur.
- Le point final PF : température maximale relevée au cours de la distillation généralement observée après la vaporisation de la dernière goutte de liquide.
- Le point de décomposition : température qui coïncide avec les premiers signes de décomposition thermique (apparition de fumées blanches).

- Le pourcentage condensé : volume du condensat recueilli.
- Le pourcentage récupéré : somme du condensat et de résidu.
- Le pourcentage de résidu : mesure directe de volume restant dans le ballon.
- Le pourcentage de pertes : différence entre 100 ml et le pourcentage récupéré.
- Le pourcentage évaporé, (à différentes températures) : c'est la somme du pourcentage condensé et des pertes [9].

I.1.3.1.3. Le facteur de caractérisation

C'est une représentation des hydrocarbures en portant en abscisse la température d'ébullition et en ordonnée, de haut vers le bas la densité à 15°C, les membres d'une famille se distribuent régulièrement le long de courbes caractéristiques.

Des formules empiriques ont été recherchées pour relier la densité et le point d'ébullition à l'intérieur d'une même famille chimique. Ceci a conduit notamment à la notion de facteur de caractérisation ; proposé dès 1939 par la société UOP (Universal Oil Product) [3].

$$K_{UOP} = \sqrt[3]{T^{\circ(R)}} / \text{Sp.Gr. (60°F/60°F)} \dots\dots\dots (1.2)$$

T : La température d'ébullition en °R

SP gr : (specific gravity) densité mesurée à la température de 60°F

$$\text{Rankine (°R)} = 1,8^{\circ}\text{C} + 491,7 \dots\dots\dots (1.3)$$

$$\text{Faranheit (°F)} = 1,8^{\circ}\text{C} + 32 \dots\dots\dots (1.4)$$

Si, K=13: paraffine (normaux, ou iso) ;

Si, K=12 : hydrocarbures mixtes ;

Si, K=11 : naphthéniques purs ou aromatiques légèrement substitués ;

Si, K=10 : aromatiques purs ;

$$\text{Température Moyenne Volumique: } T_v = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4} \dots\dots\dots (1.5)$$

Avec :

T_m : température moyenne d'ébullition,

T_i : température pour lequel(i)% du produit à distiller.

I.1.3.1.4. Masse molaire moyenne

La masse molaire est la plus importante caractéristique physico-chimique de toute substance.

Dans le cas des produits pétroliers, ce paramètre présente un intérêt particulier, car il fournit la valeur « moyenne » de la masse molaire des corps constituants telle ou telle fraction pétrolière. On dispose de plusieurs méthodes pour déterminer la masse molaire. Dans la pratique analytique, on emploie les méthodes cryoscopique, ebullioscopique et plus rarement, osmométrique. Il existe en outre des méthodes de calculs approchées [10, 11,12].

La masse molaire moyenne d'une fraction pétrolière s'exprime par la relation :

$$\mathbf{M = \sum n_i M_i / \sum n_i \dots\dots\dots (1.6)}$$

Où n_i : représente le nombre de molécules de l'espèce i de masse molaire M_i

On peut l'estimer à partir de la corrélation avec la température moyenne de distillation et de la densité. Il s'agit d'une détermination approximative, avec une précision de l'ordre de 10%. La masse molaire moyenne d'une essence est proche de 0,09 Kg/mol [3].

I.1.3.1.5. La tension de vapeur (Reid)

La tension de vapeur représente la pression de vapeur qui règne au dessus d'un liquide saturé, en équilibre avec la phase vapeur qui le surmonte à une température donnée. La tension de vapeur de l'essence déterminée par la méthode Reid est la pression développée par les vapeurs d'un certain volume d'essence dans une bombe normalisée à une température de 37,8°C. Dans la bombe, le rapport entre le volume et le gaz et celui du liquide est voisin de 4. La bombe renfermant le produit est agitée à 37,8°C jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Elle est exprimée en (g/cm², kg/cm² ou en PSI). La méthode Reid fait l'objet des normes Françaises NF 2 et Américaines ASTM D 323[9].

I.1.3.1.6. Le point d'éclair

C'est la température à partir de laquelle un produit chauffé progressivement émet des vapeurs en quantité suffisante pour former un mélange inflammable, dans des conditions déterminées.

Cette inflammation peut être produite par étincelle (électricité statique). Le point d'éclair des essences très bas est mesuré dans des conditions particulières [13].

I.1.3.1.7. Indice de réfraction

Les rayons lumineux changent leur vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre, ce phénomène est appelé réfraction.

C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence(i) et celui de l'angle de réfraction (r) pour une radiation qui traverse le produit

$$n = \frac{\sin(i)}{\sin(r)} \quad [22] \quad \dots\dots\dots (1.7)$$

Le test de mesure de cette propriété couvre l'intervalle des indices compris entre 1,33 et 1,60. Il est régi par la norme ASTM D1218 qui utilise le réfractomètre d'ABBE [14].

I.1.3.1.8. Couleur

Les essences ont une couleur franche n'interférant pas avec la limpidité, mais en réalité plus au moins coloré depuis le jaune très pale jusqu'au brun foncé.

Il existe deux méthodes d'estimation de la couleur des produits pétroliers :

- La technique de SAYBOLT, suivant les normes ASTM D156 64 et 07-003 saybolt.
- Le colorimétrie classique : sa détermination s'effectue à l'aide d'un colorimètre suivant les normes NF 60-104 et ASTM D1500 par comparaison des étalons de verre coloré. L'échelle varie de 0,5 à 8[15].

I.1.3.2. Les caractéristiques chimiques

I.1.3.2.1. Teneur en eau et sédiments (BSW)

Les produits finis doivent être pratiquement exempts d'impuretés solides. Néanmoins, dans certains fuels on peut rencontrer des impuretés qui se séparent soit par dilution soit par centrifugation. L'échantillon à analyser est dilué avec du benzène et est centrifugé : seules apparaîtront, outre l'eau, les impuretés insolubles, coke, sable et rouille. Pour des teneurs en eau et sédiments comprises entre 0,5 et 1,5%, la reproductibilité est de 0,4. L'homogénéité de la prise d'échantillon doit être soigneusement vérifiée [9].

I.1.3.2.2. Teneur en sels

La teneur en sels dans les hydrocarbures est faible, de l'ordre de quelques dizaines de ppm. Les chlorures (de sodium, magnésium et calcium) sont presque toujours dominants. Malgré cette faible concentration, leur présence dans les produits pétroliers

pose de sérieux problèmes de dépôts au niveau des parois du puits et dans les installations de raffinage. La mesure de la teneur en chlorure est obtenue par les normes NF M07-023, ASTM D3230 et IP 71/66.

I.1.3.2.3. Point d'aniline

Le point d'aniline est défini comme étant la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles, la rupture de la miscibilité se manifeste par l'apparition d'un trouble net. Le point d'aniline est une indication sur la nature chimique d'un produit pétrolier et plus particulièrement de sa teneur en aromatiques [16].

Dans cette méthode, le point d'aniline est la température à laquelle apparaît la seconde phase (trouble de la solution) ; l'essai de sa détermination, régi par la norme ASTM D 1104 [9].

I.1.3.2.4. Indice d'octane

L'indice d'octane(ou IO) est un nombre qui exprime les caractéristiques antidétonantes d'un carburant. On le présente parfois par l'abréviation NO (nombre d'octane). Par définition, il correspond au pourcentage d'isooctane contenu dans un mélange d'isooctane et d'heptane normal qui, utilisé pour alimenter un moteur CFR fonctionnant dans les conditions normalisées, provoque la même intensité de détonation que l'essence testée [15].

Le nombre d'octane(NO) permet de classer les carburants en fonction de leur résistance à la détonation [16,17].

Cette caractéristique mesure la résistance de carburant à l'auto-inflammation, si celle-ci se produit dans le cylindre, elle provoque des efforts anormaux sur le piston qui risque à terme de détériorer voir casser le moteur. Cela se manifeste sous la forme bien connue de cliquetis qui s'entend aisément à faible vitesse mais qu'on détecte plus défilement à la vitesse élevée [18].

➤ Moteur CFR

La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence, appelé CFR (coopérative fuel research).

C'est un moteur monocylindrique, qui représente une structure très robuste afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé. Il fonctionne à pleine admission et à faible régime de rotation (600 ou 900 tr/mn).

Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur CFR jusqu'à l'obtention d'une intensité standard de cliquetis repérée par un détecteur de pression implanté dans la chambre de combustion.

L'indice d'octane est calculé par l'interpolation linéaire, en déterminant le mélange primaire de référence présentant exactement le même comportement que le carburant testé [19].

➤ **Phénomène de cliquetis**

L'un des phénomènes parasites de combustion anormale est le cliquetis : il s'agit d'une auto-inflammation instantanée et une masse d'une partie de la charge non encore brûlée et portée à température et pression élevées par le mouvement du piston et par le dégagement d'énergie dû à la propagation du front de flamme [6].

I.1.4. Production des essences et amélioration de l'indice d'octane

Si la distillation reste le procédé de départ et l'une des plus anciennes méthodes de séparation, au cours des dernières décennies des perfectionnements dus à l'emploi des matériaux nouveaux, à l'utilisation intensive des catalyseurs, à l'industrialisation de méthodes de laboratoire, ont permis la mise en place de nouvelles techniques qui toutes visent à satisfaire aux exigences, sans cesse croissantes de la qualité des produits raffinés. Parmi ces exigences, celle qui domine cette évolution est la nécessité de produire des essences à haute performance et notamment d'indice d'octane de plus en plus élevé.

On distingue trois méthodes qui sont principalement utilisées pour améliorer les qualités antidétonantes des carburants :

1. Par modification des procédés du raffinage qui agissent sur la nature chimique des hydrocarbures et par la sélection des coupes de fraction distillées ayant leurs qualités antidétonantes « bien situées » dans le produit final.
2. Par mélange avec des produits ayant un indice d'octane élevé.
3. Par utilisation d'additifs antidétonants.

Les constituants à indice d'octane élevé sont obtenus essentiellement par deux techniques : La reformation catalytique et le craquage catalytique. Ces deux types de procédés se complètent et permettent actuellement l'obtention du supercarburant [9].

I.2. Production et consommation des essences

La demande de carburants ne cesse d'augmenter suite à la croissance continue du parc automobile [2].

L'augmentation de la consommation des carburants dans le temps est cependant moins rapide que l'augmentation du parc de véhicules car les consommations unitaires diminuent. Ainsi, en un peu plus de 20 ans, la consommation moyenne des véhicules a été réduite de 25% en France et de 40% au Etats-Unis. Le parc automobile algérien s'est renforcé en 2010 de près de 143.000 véhicules supplémentaires par rapport à 2009, pour totaliser 4.314.607 unités, selon les chiffres consolidés de l'Office National des Statistiques (ONS) [20].

I.2.1. La production et la consommation des carburants super et sans plomb en Algérie

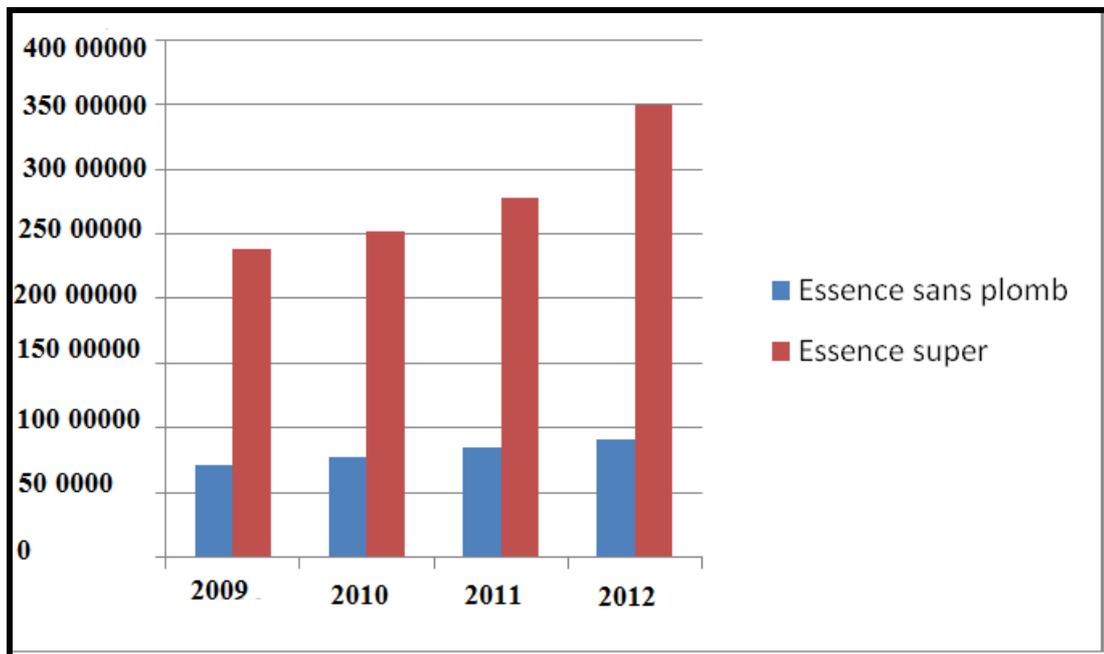


Figure 1 : Evolution de la consommation du super carburant et essence sans plomb (L/An)

On remarque l'augmentation de la consommation des carburants, mais celle de l'essence super est plus forte que l'essence sans plomb.

La consommation de l'essence en Algérie est en évolution continue, la part de la consommation d'essence normale est de 30%, l'essence super de 47%. Sur 3 millions de tonnes d'essences commercialisées chaque année, seulement 600 000 tonnes d'essence sans plomb sont consommées, soit une portion de seulement 23%. Il reste donc beaucoup à faire [21].

I.2.1.1. L'essence sans plomb

La consommation nationale de l'essence sans plomb a connu une croissance élevée, elle est passée de 107 tonnes en 1998 à 153000 tonnes en 2006.

L'introduction de l'essence sans plomb sur le marché national s'inscrit dans le cadre :

- De la politique de préservation de l'environnement ;
- De la diversification des carburants ;
- De l'adaptation aux spécifications internationales (réduction d'un marché national de véhicules roulant en ce produit) [22].

I.2.1.2. Essence super

La production de l'essence super en Algérie est en évolution, mais ce dernier diminue à partir de l'an 2013. Cela a été bien confirmé par la conférence de la journée d'étude sur la médiatisation de l'essence sans plomb [23].

I.2.2. L'évolution des prix des carburants

En Algérie l'évolution des prix du carburant super et sans plomb par mois pour l'an 2012, est représentées dans la figure 2.

L'évolution des prix des carburants est complexe ; elle dépend du prix du pétrole brut, des coûts de raffinage et du montant des taxes.

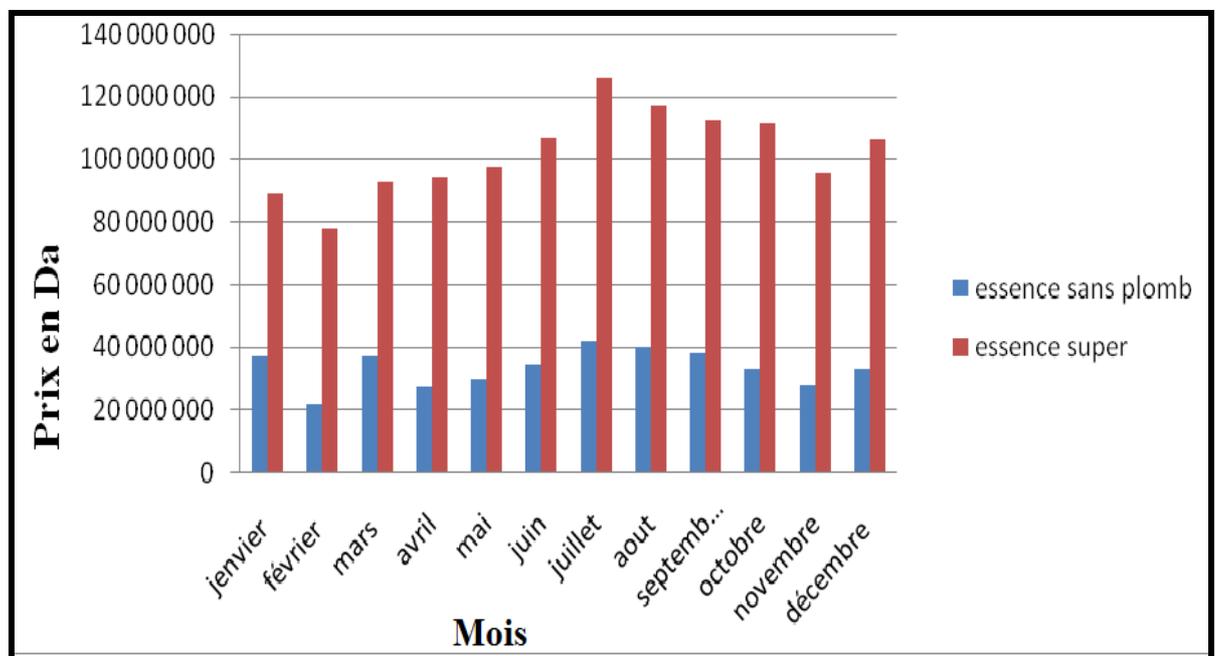


Figure 2: Evolution du prix du carburant super et sans plomb en Algérie
(Mois/Da)

I.3. L'essence et l'environnement

L'industrie mondiale a été confrontée au défi de la réduction des polluants toxiques. Malgré la croissance du parc automobile, la pollution urbaine devrait aller en se réduisant au fur et à mesure du renouvellement du parc. Mais, les efforts pour réduire les émissions et améliorer la sécurité et le confort des automobiles se sont traduits jusqu'à présent, par une augmentation de la consommation des carburants des véhicules. Dans les années à venir, l'industrie automobile sera confrontée à un triple défi, continué à réduire les émissions de polluants (HC, CO, NO₂, particules) et diminuer la consommation des carburants tout en contrôlant les coûts.

Les émissions polluantes provenant des tuyaux d'échappement des véhicules sont en grande partie responsables de l'effet de serre, et les émissions des climatiseurs contribuent à l'appauvrissement de la couche d'ozone entraînant ainsi des conséquences néfastes sur la qualité de l'air et sur notre environnement. Le smog, les pluies acides, les gaz à effet de serre et l'amincissement de la couche d'ozone stratosphérique en sont les principales conséquences.

I.3.1. Composition des gaz d'échappement

Les études de combustion sur moteur et sur véhicules font fréquemment intervenir les relations entre la composition du mélange air-carburant et celles des gaz d'échappement. Le CEMV représente un contenu énergétique du mélange carburé gazeux par unité de volume.

Pour une essence commerciale à 25°C et à une pression d'1 bar :

Tableau 2 : Contenu énergétique du mélange carburé gazeux par unité de volume

CEMV	
Kg/l de mélange	Valeur relative
3,46	1,012

Le mélange complexe des gaz d'échappement est constitué à 99% de CO₂, H₂O, N₂, et O₂. Le 1% restant comprend du CO (0,85%), et de HCO (0,05%).

Tableau 3 : La composition des gaz d'échappements des moteurs automobiles à
Essence

Composé	Teneur volumique (en %)
N ₂	71
CO ₂	18,1
H ₂ O	9,2
O ₂ et gaz rare	0,1
Composés polluants	1

À partir de 1L d'essence, il se forme environ 2,3kg de CO₂ à 20°C, et sous 1 atm.

I.3.2. La nature et condition de formation des polluants automobiles

La combustion parfaite d'un hydrocarbure conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau. Ce schéma idéal est rarement réalisé dans un moteur : les gaz d'échappement sont constitués d'un grand nombre de molécules, dont certaines sont des polluants identifiés, tels le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO, NO₂, N₂O, représentés comme NO_x) et les hydrocarbures imbrûlés (HC). Le paramètre déterminant pour la production de ces polluants est la richesse du mélange carburé dans lequel s'est développée la combustion [24].

I.3.3. Les effets des polluants automobiles sur l'environnement

Les principaux rejets des pots d'échappements automobiles ont un impact très dangereux sur l'environnement. Le monoxyde de carbone (CO), est rapidement dilué puis dégradé en CO₂ dans l'atmosphère ; qui contribue à son tour à l'effet de serre, au réchauffement planétaire et à une modification du climat. Ensuite, il ya Les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures imbrulés (HC), qui sont des précurseurs à la formation d'ozone dans les basses couches de l'atmosphère, par leur décomposition en présence du rayonnement solaire. Le dioxyde de soufre SO₂, dans les pays où le taux de soufre des carburants est peu ou pas limité, c'est un des principaux responsables des pluies acides.

I.3.4. Nouvelles voies envisagées pour la réduction de la consommation des carburants et des émissions de polluants

Les efforts pour diminuer la consommation spécifique des véhicules et la quantité de polluants qu'ils émettent s'orientent aujourd'hui vers trois directions principales :

- L'amélioration de la combustion proprement dite par la conception de nouveaux moteurs plus performants.
- L'amélioration des techniques de post-traitements des gaz émis à la sortie du moteur : pot catalytique, filtres à particules.
- La reformulation des carburants en essayant par des programmes expérimentaux d'établir des corrélations empiriques entre la composition chimique du carburant et les émissions [25].

I.4. Le condensat

Le condensat dit aussi liquide de puits de gaz naturel, ce nom désigne la fraction légère allant du pentane (C_5H_{12}) jusqu'à l'heptane (C_7H_{16}) ou l'octane (C_8H_{18}). Le condensat est la fraction d'hydrocarbures, qui est en solution gazeuse dans le gisement. Il est généralement issu du pétrole brut, comme on peut le trouver mélangé aux grands gisements de gaz naturel.

Le condensat est un liquide incolore, avec une odeur d'essence. Son point d'éclair est inférieur à $-44^{\circ}C$, il est très inflammable et toxique.

Son utilisation dans le domaine de la pétrochimie, est justifiée par sa richesse en hydrocarbures paraffiniques. De plus, pour sa faible quantité en hydrocarbures aromatiques qui se forment en poly aromatiques lors du vapocraquage.

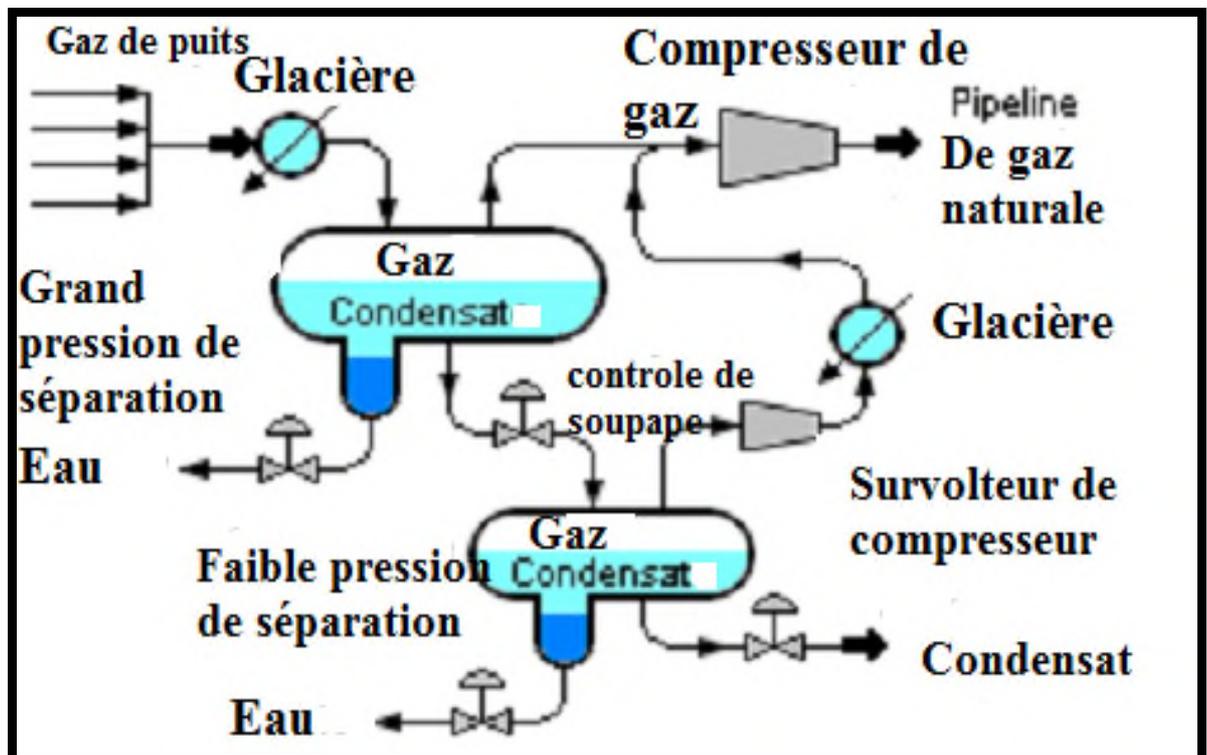


Figure 3 : Séparation des condensats du gaz naturel brut

Chapitre II : Généralités sur la chromatographie CPG/SM

II.1. La chromatographie

Le nom de la chromatographie dérive du mot grec chroma qui signifie couleur et graphie, écrire, Le premier scientifique à utiliser cette technique de séparation est le botaniste russe Tswett en 1903, qui a filtré les pigments colorés d'une plante verte sur une colonne de verre remplie de carbonate de calcium finement pulvérisée. Ce fut la première application de la chromatographie d'adsorption sur colonne.

II.1.1. Définition et principe

La chromatographie est une méthode physique de séparation très puissante basée sur les différences d'affinités des substances à analyser, dans laquelle les composants à séparer sont répartis de façon sélective en fonction de leur poids moléculaire, leur taille ou leur charge entre deux phases ; l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et de leur désorption successive sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase [27].

II.1.2. Objectifs analytiques

L'objectif du chromatographe est triple : obtenir des pics chromatographiques les plus fins possible (grande efficacité), les mieux séparés, en un temps d'analyse minimum. La notion de résolution est directement liée à celles d'efficacité et de séparation. L'efficacité de la colonne dépend de dispersion de l'ensemble des molécules d'un soluté autour de son temps de rétention : meilleure est l'efficacité et plus fins sont les pics chromatographiques.

La qualité de la séparation dépend également des rétentions relatives des différents analytes en mélange. La résolution augmente avec la longueur de la colonne, au détriment du temps d'analyse et de l'efficacité [32].

II.1.3. Natures des phases

Dans tous les systèmes chromatographiques, on trouve deux phases

II.1.3.1. La phase stationnaire

La phase fixe peut être solide ou liquide. Les solides, silice ou alumine traitée, permettent la séparation des composants des mélanges grâce à leurs propriétés adsorbantes.

La phase fixe peut être aussi constituée par un liquide imprégnant un support solide ou encore par une chaîne carbonée fixée sur un support [29].

II.1.3.2. La phase mobile

La phase mobile peut être :

- Soit un gaz (ex: chromatographie en phase gazeuse): la phase mobile est appelée gaz vecteur ou gaz porteur.
- Soit un liquide (ex: chromatographie sur papier, couche mince ou colonne): la phase mobile est appelée éluant [28].

II.1.4. Influence de la polarité

La polarité joue un rôle très important dans la vitesse de déplacement des composés d'un mélange

II.1.4.1. Influence de la polarité des composés

En chromatographie d'adsorption, la capacité d'adsorption des composés sur la phase Stationnaire est en relation directe avec leur polarité.

Plus un composé est polaire, plus il sera fortement adsorbé sur les sites actifs de la phase stationnaire et moins vite il se déplacera [29].

II.1.4.2. Influence de la polarité de la phase mobile

La polarité de l'éluant a une influence considérable sur la vitesse de déplacement des composés d'un mélange. Plus l'éluant est polaire, plus les composés se déplacent rapidement [29].

II.1.4.3. Influence de la solubilité des composés

Dans la phase stationnaire, plus un composé est soluble dans la phase liquide stationnaire moins vite il se déplacera dans la phase mobile. Plus un composé est soluble dans la phase mobile, plus vite il se déplacera [29].

II.1.5. Classification des techniques de chromatographie

On peut classer les différentes techniques de chromatographie par la nature de la phase de séparation ou par l'appareillage utilisé

II.1.5.1. Classement par nature des phases

- ✓ Chromatographie en phase liquide
- ✓ Chromatographie d'adsorption
- ✓ Chromatographie de partage
- ✓ Chromatographie d'échange d'ions
- ✓ Chromatographie d'exclusion stérique
- ✓ La chromatographie en phase gazeuse

II.1.5.2. Classement par type d'appareillage

- ✓ Chromatographie sur papier

- ✓ Chromatographie sur couche mince
- ✓ Chromatographie sur colonne
- ✓ Chromatographie phase gazeuse
- ✓ Chromatographie en phase gazeuse a haute performance
- ✓ Chromatographie d'échange d'ion ou ionique

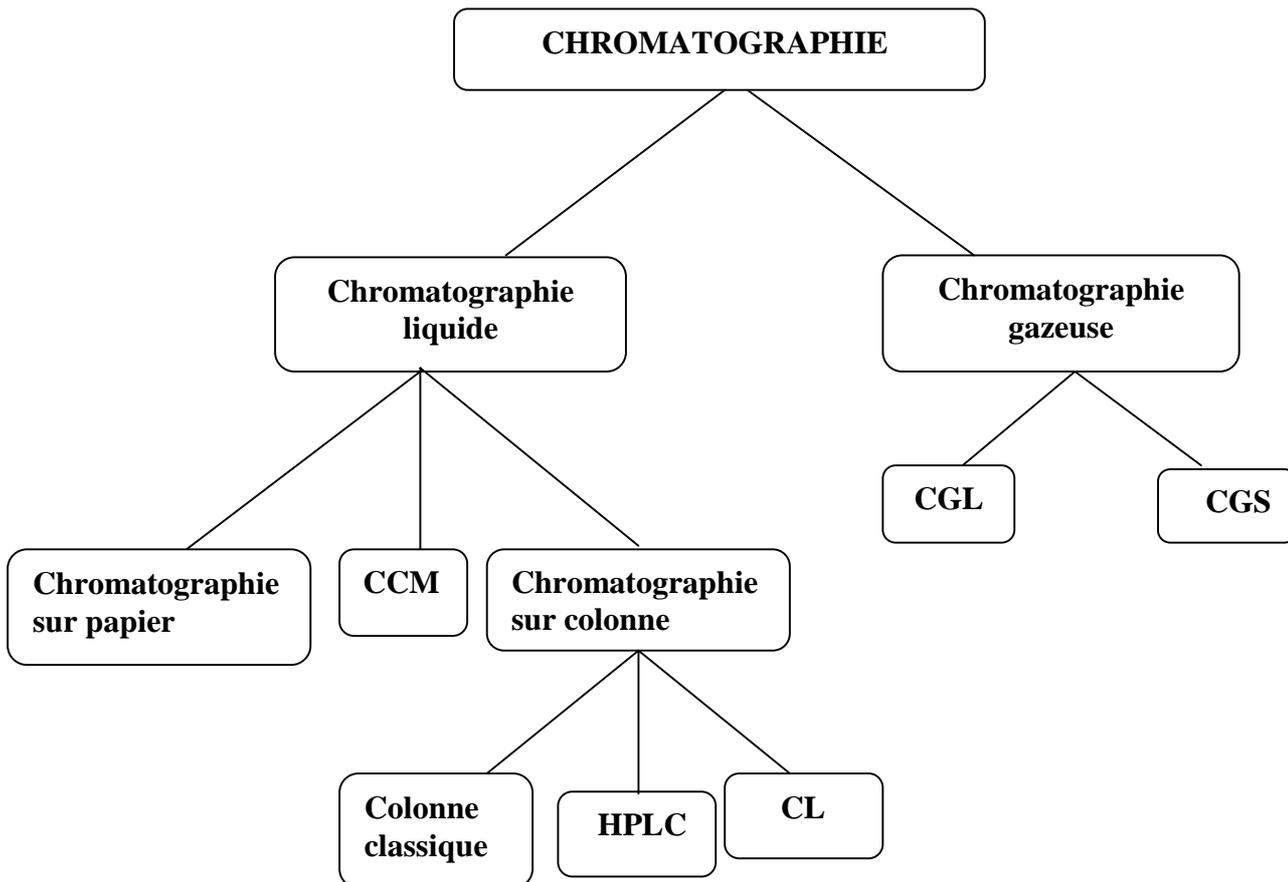


Figure 4 : Différentes techniques chromatographiques

II.2. Chromatographie en phase gazeuse

II.2.1. Définition

Cette méthode chromatographique permet de séparer des mélanges gazeux complexes par suite continue d'équilibres s'établissant entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire appropriée. Cette méthode ne s'adresse pas seulement aux molécules se trouvant naturellement à l'état de gaz, mais à tout composé susceptible d'être volatilisé par l'élévation de la température. La nécessité de maintenir les molécules à l'état gazeux implique donc que toute l'opération chromatographique se

réalise à une température compatible avec cet état sans provoquer leur destruction. Un nombre de molécules peuvent ainsi être séparées directement ou après transformation lorsqu'elles sont thermolabiles ou peu volatiles. Cette technique peut être couplée avec différents détecteurs afin d'obtenir une identification précise des composés analysés [33].

II.2.2. Principe

Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont détectés par un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics [26].

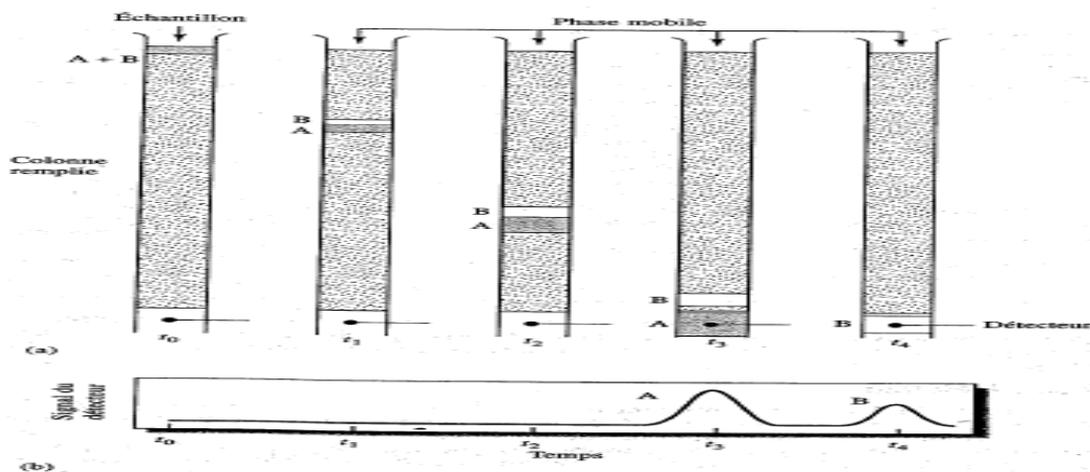


Figure 5 : Principe de la chromatographie en phase gazeuse [36].

II.2.3. Le gaz vecteur et régulateur de débit

Le gaz vecteur doit répondre à certains critères :

- il doit être inerte chimiquement vis-à-vis de substances à analyser. C'est pourquoi on utilise le plus souvent l'hélium, l'argon, l'azote et l'hydrogène
- il doit avoir une très grande pureté, il ne doit pas contenir, entre autres des traces d'eau ou d'oxygène souvent préjudiciables aux phases stationnaires. On installe donc un double filtre desséchant et réducteur entre la bouteille de gaz et le chromatogramme.
- il doit avoir une très faible viscosité. La viscosité ou le débit de gaz ont une influence sur la dispersion dans la colonne (équation de Deemter), donc sur l'efficacité

et la sensibilité de la détection. La pression en tête de colonne est soit, stabilisée avec un système mécanique de contrôle soit, asservie électroniquement afin que le débit dans la colonne, et donc la vitesse linéaire du gaz, reste à sa valeur optimale au cours de l'analyse. Le choix du gaz est souvent dicté par le type de détecteur utilisé.

II.2.4. Composition d'un chromatographe en phase gazeuse

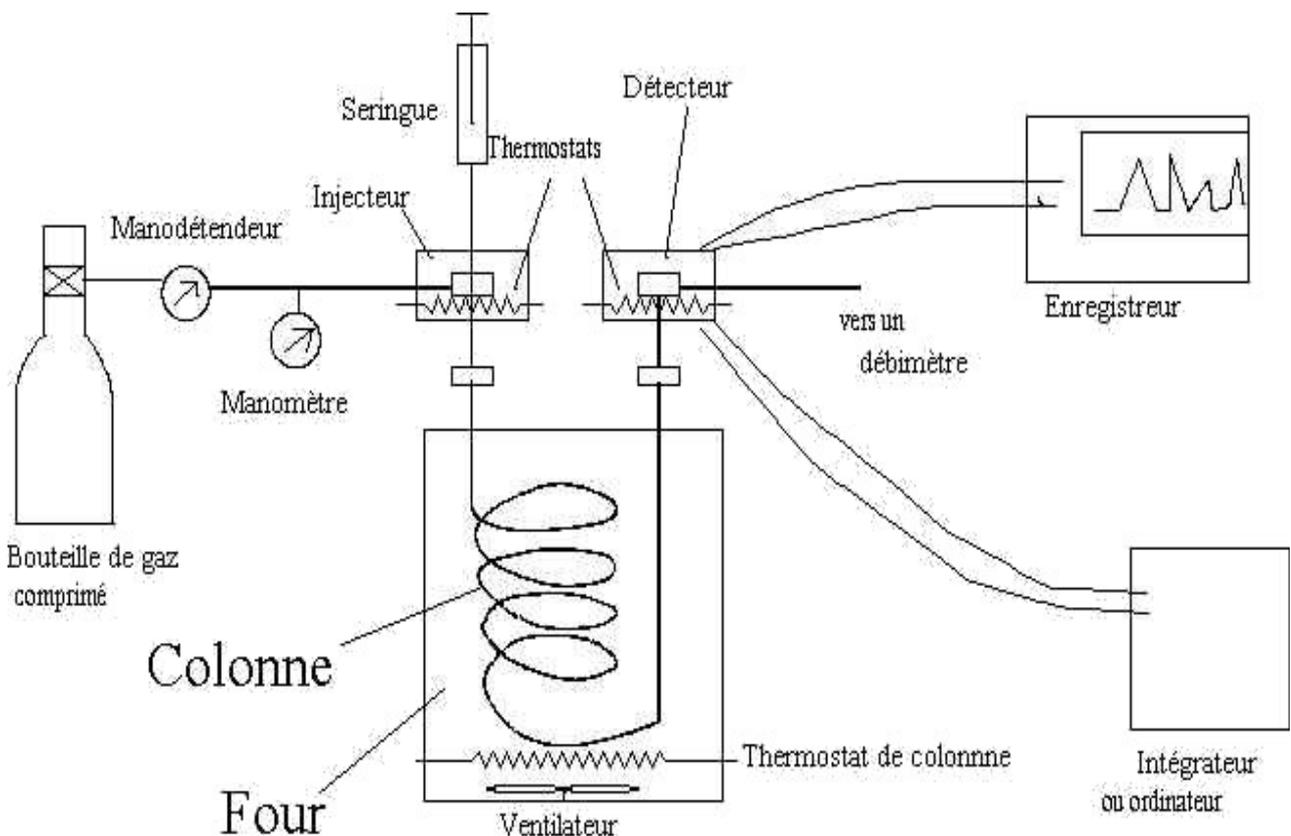


Figure 6 : Chromatographie en phase gazeuse [31].

II.2.4.1. Four

C'est un four à bain d'air, pourvu de résistances chauffantes et d'un système de ventilation et de brassage pour l'homogénéisation de la température. La régulation est assurée par un thermocouple, grâce auquel la variation n'excède pas $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, pour un intervalle de fonctionnement allant de la température ambiante jusqu'à 400°C . Sa température est en général de 20°C inférieure à celle du soluté de plus bas point d'ébullition [26].

Au lieu de maintenir la température constante dans l'enceinte, on peut l'astreindre à suivre une loi de variation donnée, généralement linéaire, pour obtenir une chromatographie à température programmée. Un chromatographe comporte souvent une

enceinte pour assurer la régulation de la température de l'injecteur, et quelquefois une autre pour contenir le détecteur, surtout lorsqu'il s'agit d'un catharomètres.

II.2.4.2. L'injecteur

L'injecteur est la porte d'entrée de l'échantillon dans le chromatographe, le rôle de l'injecteur est de volatiliser l'échantillon et de les introduire par le gaz transporteur à la tête de la colonne.

Les systèmes d'injection principaux pour colonnes capillaires sont de deux types : le diviseur d'entrée (« splitter » en anglais) et l'injection sans division (technique splitless).

Dans le premier système le gaz vecteur qui pénètre dans l'injecteur se divise en deux flux (1 % pénètre dans la colonne et 99 % s'échappe par la fuite dans l'atmosphère), d'où : quantité injectable faible, balayage rapide de l'injecteur. Dans le second système, les composants de l'échantillon sont volatilisés dans l'injecteur puis recondensés au début de la colonne refroidie (par effet de solvant) sous forme d'une bande étroite puis, dans un deuxième temps un contre-balayage par le gaz vecteur permet de purger l'injecteur ; d'où : technique de choix lorsqu'on ne dispose que d'une faible masse d'échantillon (produits rares) ou très dilués dans un solvant ou dans un gaz (Head-Space). La technique de l'Espace de Tête (Head Space) est parfois mise en œuvre pour la chromatographie des substances très volatiles (essences, alcools) se trouvant dans des milieux liquides complexes. Le principe de base est très simple : on introduit une petite quantité de ces solutions dans des petits flacons (piluliers) fermés par une capsule élastomère ; on porte ensuite à une température choisie grâce à une enceinte isotherme, puis on prélève à l'aide d'une seringue à gaz au travers de l'élastomère les volatiles.

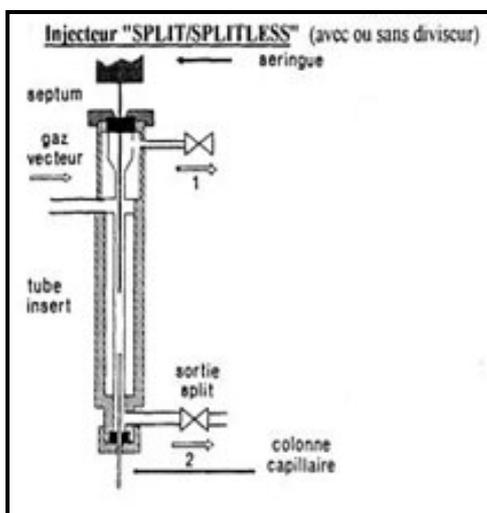


Figure 7 : Injecteur splitless Direct [30]

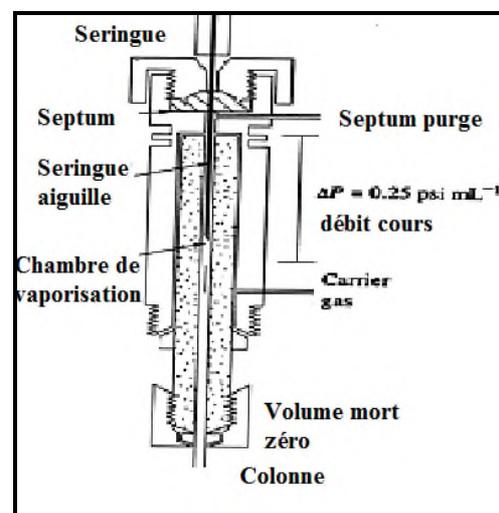


Figure 8: Injecteur à vaporisation [30]

II.2.4.3. Colonnes

Elles contiennent la phase stationnaire et se présentent sous forme de tubes fins enroulés. La colonne est un tube construit dans un matériau le plus possible inerte aux produits chimiques (inox, verre, nickel, polymère).

Il existe deux types de colonnes :

✓ **Colonnes capillaires (à tube ouvert)**

Elles sont généralement en silice fondue d'une qualité très pure, le diamètre interne D_i du tube servant à fabriquer ces colonnes varie de 100 à 530 μm ($= 10\mu\text{m}$), son épaisseur est de 50 μm est la longueur de 12 à 100m. Ces colonnes sont rendues moins fragiles par un revêtement extérieur d'un polymère thermiquement stable (polyamide, max=370°C) ce qui permet de les enrouler sur un support métallique léger (aluminium, nickel ou acier).

✓ **Colonnes remplies (à garnissage)**

Ces colonnes, d'un diamètre de 3,18 à 6,35 mm et de 1 à 3m de long, sont fabriquées à partir d'un tube d'acier ou de verre. Elles supportent un débit de gaz vecteur allant de 10 à 40ml/min. Elles contiennent un support poreux et inerte. Il s'agit de solides ayant une surface spécifique de 2 à 8 m^2/g qui se présentent sous forme de grains sphériques d'environ 0,2 mm de diamètre

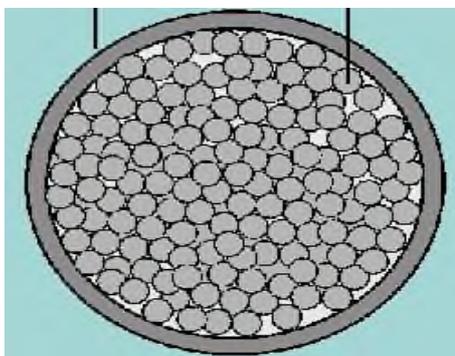


Figure 10: Colonne remplie [37]

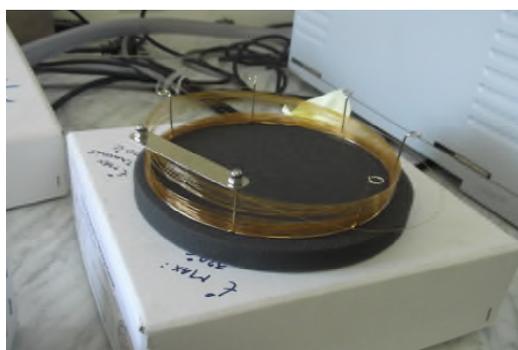


Figure 9 : Colonne capillaire [30]

II.2.4.4. Détecteur

Les produits séparés dans la colonne chromatographique doivent être détectés, donc le rôle du détecteur en sortie de colonne sera d'émettre un signal enregistrable et quantifiable.

Le détecteur est choisi spécifiquement en fonction des produits à analyser. Les plus classiques sont :

- ✓ les détecteurs à ionisation de flamme (FID) ;
- ✓ les catharomètres (détecteurs de conductivité thermique) ;

- ✓ les détecteurs à capture d'électrons.

Avec ces types de détection, les informations obtenues pour identifier les produits après leur séparation sont faibles puisqu'elles se limitent à un temps de rétention dans des conditions données, sans identification plus précise des produits séparés.

L'intérêt d'utiliser comme détecteur un spectromètre de masse (SM), bien qu'il soit beaucoup plus onéreux que les autres types de détecteur, est de pouvoir associer à chaque pic du chromatogramme un ou plusieurs spectres de masse, ce qui permet une identification immédiate de la structure chimique du produit à analyser. À ces trois éléments du chromatographe, il faut ajouter le circuit du gaz vecteur (phase mobile), gaz qui est choisi principalement en fonction du type de détecteur. Ce gaz doit être pur et inerte, Dans le cas d'un détecteur de type SM, on utilisera de l'hélium comme gaz vecteur.

Le gaz vecteur est introduit au niveau de l'injecteur et ressort au niveau du détecteur. Il ne devra pas y avoir de fuite tout au long du circuit et le débit gazeux doit être régulé précisément (régulateur de débit massique) de manière à avoir des temps de rétention reproductibles et des résultats quantitatifs constants. Une fuite sur le circuit du chromatographe, très souvent située au niveau des raccords injecteur/colonne ou au niveau du septum d'injection, se traduit par des pics qui traînent, une ligne de base instable et des temps de rétention non reproductibles.

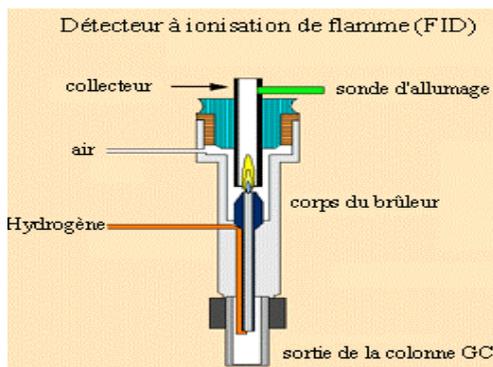


Figure 11 : Détecteur à ionisation de flamme [37]

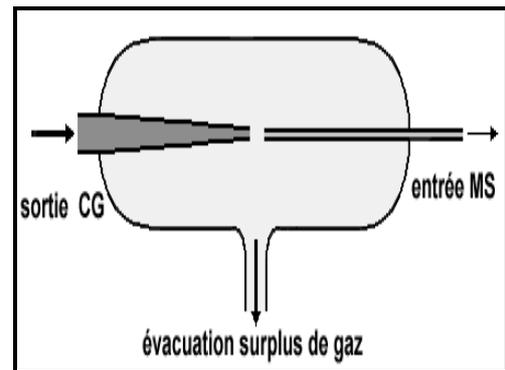


Figure 12 : Détecteur spectromètre de masse [37]

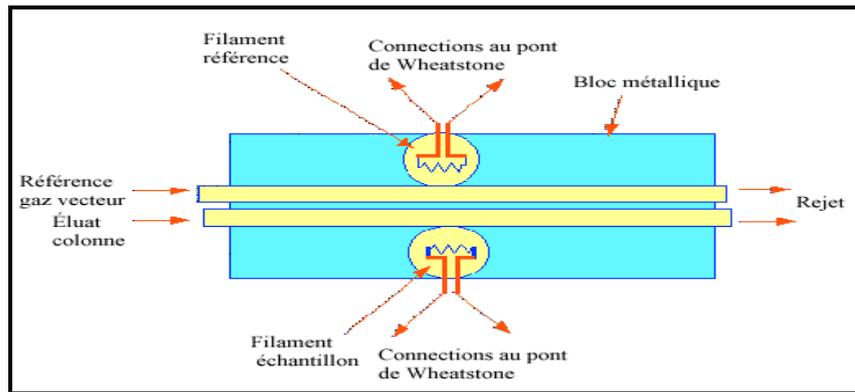


Figure 13 : Détecteur Catharomètres [37].

II.2.4.5. Enregistreur

Relié au chromatographe, l'enregistreur reçoit les impulsions électriques venant du détecteur et les transmet sur microordinateur ou sur de papier. On obtient un chromatogramme et c'est sur celui-ci que sont données toutes les informations nécessaires à l'analyse qualitative et quantitative (temps de rétention, l'air des pics) [30].

II.2.5. Grandeurs élémentaires de la CPG

Il existe un certain nombre de termes fréquemment utilisés pour décrire diverses caractéristiques, comportements et conditions de chromatographie et de colonne. Il est utile de comprendre ces termes pour comparer les performances, la qualité des colonnes, détecter et résoudre les anomalies et interpréter les résultats.

II.2.5.1. Temps de rétention

Un constituant est caractérisé par son temps de rétention t_R , temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui déterminé au maximum du pic lui correspondant sur le chromatogramme [31].

Le temps de rétention est indépendant de plusieurs paramètres :

- la quantité injectée
- la nature et de l'abondance des autres constituants dans le mélange

Par contre il dépend :

- de la masse de la phase stationnaire dans la colonne,
- du débit de la phase mobile,
- du volume mort du chromatographe (injecteur, détecteur, canalisations..),
- de la nature de la phase stationnaire

II.2.5.2. Temps de rétention réduit

C'est la différence entre le temps de rétention et le temps mort qui est défini comme le temps de rétention d'un composé non retenu [31].

$$t'_R = t_R - t_m \dots\dots\dots (2.1)$$

II.2.5.3. Le volume de rétention

Le volume de rétention de chaque soluté représente le volume de la phase mobile nécessaire pour le faire migrer d'une extrémité à l'autre de la colonne. Ce volume correspond sur le chromatogramme au volume de la phase mobile qui s'est écoulé entre l'instant de l'injection et celui correspondant au maximum du pic. Si D est le débit alors :

$$V_R = t_R * D \dots\dots\dots (2.2)$$

On peut également calculer le volume mort correspondant au volume de la phase mobile dans la colonne (volume interstitiel) :

$$V_m = t_m * D \dots\dots\dots (2.3)$$

II.2.5.4. Le coefficient de distribution

Le coefficient de distribution d'un analyte A est défini comme la constante d'équilibre (K_a ou D_a) entre la phase mobile et la phase stationnaire (partage du soluté entre les deux phases) [32].

**II.2.5.5. Le facteur de sélectivité (α)**

Le facteur de sélectivité (séparation) est une mesure du temps ou de la distance entre le maximum des deux pics. Il est calculé à l'aide de l'équation ci dessous. Si $\alpha = 1$, les deux pics ont le même temps de rétention et coéluent [29].

$$\alpha = k_1 / k_2 \dots\dots\dots (2.5)$$

k_1 = facteur de rétention du premier pic

k_2 = facteur de rétention du second pic

II.2.5.6. Le facteur de capacité (K')

Permet de comparer pour un soluté donné différentes colonnes chromatographiques [41].

$$K' = m_s / m_m \dots\dots\dots (2.6)$$

(m : masse de soluté de chaque phase)

II.2.6. Application de la chromatographie en phase gazeuse

La technique chromatographique nous donne deux analyses, qualitative et quantitative

II.2.6.1. Analyse qualitative

L'analyse qualitative consiste à identifier les analytes par leur temps de rétention qui pour des conditions données (solvant, débit, colonne, etc) est caractéristique du composé. Il peut bien sur arriver que deux composés différents mais très proches aient le même temps de rétention. On doit donc s'assurer préalablement qu'un pic donné correspond bien à un seul analyte. C'est l'objet de toute la phase de mise au point des conditions opératoires utilisées.

On admet ici pour la suite que chaque pic correspond à un seul composé.

Cette analyse peut se faire par :

-Injection des corps purs (méthodes de l'étalon) et comparaison de leur temps de rétention avec celui de l'échantillon inconnu.

-Injection des solutions à analyser après ajout des corps purs (méthode de superposition) et comparaison de la chromatographie obtenue avec celle fournie par l'introduction du mélange à analyser [31].

II.2.6.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative consiste à déterminer la concentration d'un ou de plusieurs composés du mélange inconnu, une fois que ces composés ont été identifiés, c'est-à-dire déterminer la concentration d'un ou de plusieurs composés du mélange inconnu, une fois que ces composés ont été identifiés. La méthode repose essentiellement sur la détermination de la surface (parfois la hauteur) des pics. Cette analyse se fait grâce à la relation $m_i = K_i A_i$ qui relie la masse m du soluté i injecté à l'aire du pic A_i représentant ce soluté. Il est donc nécessaire de mesurer les aires des pics et de déterminer, pour chaque soluté, le coefficient de proportionnalité K_i [31].

II.2.7. Avantages de CPG

- Très grand pouvoir de résolution
- Grand choix de phases stationnaires
- Détecteurs universels et spécifiques sensibles
- Facile à interfacer avec la spectrométrie de masse
- Utile pour plusieurs classes de composés et possibilité de le convertir en dérivés

II.3 La spectromètre de masse

II.3.1. définitions

Un spectromètre de masse est un appareil qui permet de caractériser des analytes par la mesure des rapports de masse sur charge (m/z) de molécules ionisées et de leurs produits de fragmentation. La spectrométrie de masse peut apporter des informations

relatives à la masse moléculaire d'un composé et des informations structurales. Elle peut également permettre une mesure de la quantité. Tous les spectromètres de masse possèdent trois éléments en commun : une source, un analyseur et un détecteur. Les molécules sont introduites dans la source où sont formés les ions. Ces derniers sont guidés vers l'analyseur où ils sont séparés, puis vers le détecteur. Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un logiciel qui permet également d'assurer le pilotage du spectromètre [32].

II.3.2. Principe

Comme son nom l'indique, la spectrométrie de masse s'intéresse à la mesure de la masse de molécules ou d'atomes présents dans un l'échantillon étudié. Le principe est basé sur la réactivité des ions organiques en phase gazeuse. Le spectromètre est un analyseur d'ions en fonction de leur masse. On réalise une ionisation des molécules après leur vaporisation dans la source du SM dont le principe de fonctionnement repose sur l'action d'un champ magnétique, électrique ou de radiofréquence sur une particule chargée afin de déterminer le rapport masse/charge. Parmi toutes les techniques d'ionisation, l'impact électronique (IE) et l'ionisation chimique (IC) sont les plus couramment employés dans le couplage CPG/SM.

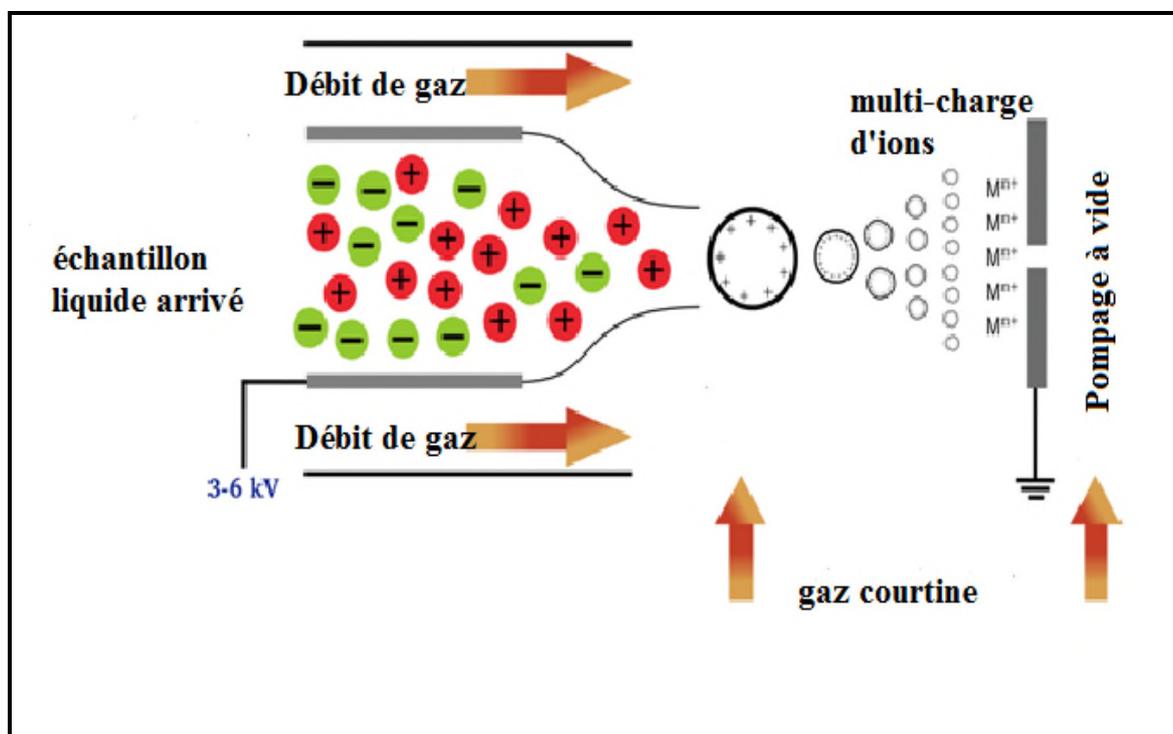


Figure14: Principe de la spectrométrie de masse [35].

II.3.3. Appareillage

Un spectromètre de masse est composé principalement de :

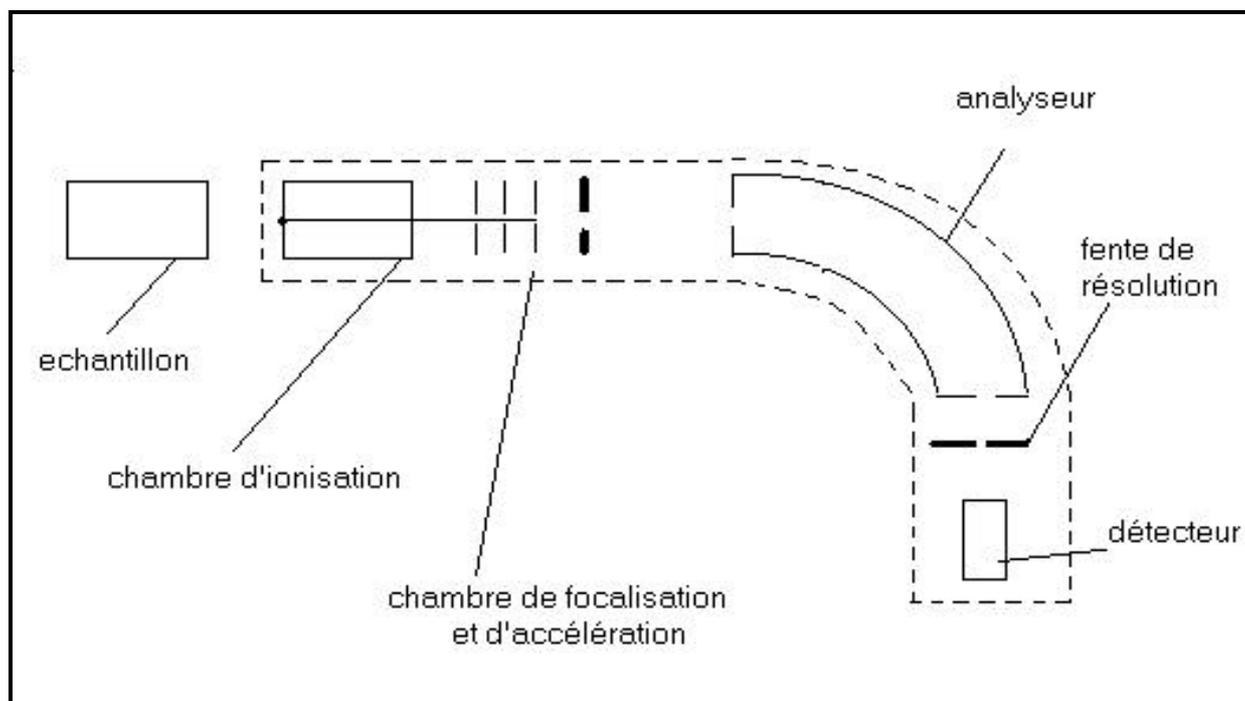


Figure 15 : les composants d'une spectrométrie de masse [35].

II.3.3.1. L'ionisateur

Sert à produire des ions positifs ou négatifs. Les principales sources ioniques dépendent de l'échantillon à analyser [35].

II.3.3.2. L'analyseur de masse

Sert à séparer les ions collectés soit sous l'action d'un champ électrique, soit sous l'action d'un champ magnétique. Il peut être couplé avec presque tous les ionisateurs. Les analyseurs de masse se différencient par leur résolution et leur domaine de masse d'analyse.

II.3.4. L'identification

De nos molécules est possible par interrogation et comparaison de nos données (Provenant du spectre de masse) sur une base de données contenant une banque de spectre. Le résultat obtenu sera un résultat statistique de probabilité (en %) d'identification de notre molécule [35].

II.4. Le couplage CPG/SM

La CPG/SM est une méthode associant la technologie d'un chromatographe en phase gazeuse avec celle d'un spectromètre de masse utilisé comme détecteur. Ce système de couplage développé depuis les années 1950 est désormais bien maîtrisé par les

constructeurs d'appareils, même si plusieurs analyseurs de masse continuent d'être proposés (quadripôle, trappe, temps de vol). La CPG/SM est désormais une méthode d'analyse chimique classique au laboratoire (identification et quantification de médicaments, analyse de solvants résiduels, détection de fraudes alimentaires, dépistage du dopage, analyse environnementale, etc.). Malgré la concurrence d'autres techniques d'analyse, la CPG/SM conserve de multiples domaines d'applications et des avantages indéniables dans certains types d'analyse de substances facilement vaporisables [33].

II.4.1.Principe

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et de quantifier précisément de nombreuses substances [34].

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des substances selon leur volatilité. Celles-ci sont ensuite fragmentées dans la trappe à ions de la spectrométrie de masse qui permet de les identifier grâce au fragment et à leur masse moléculaire.

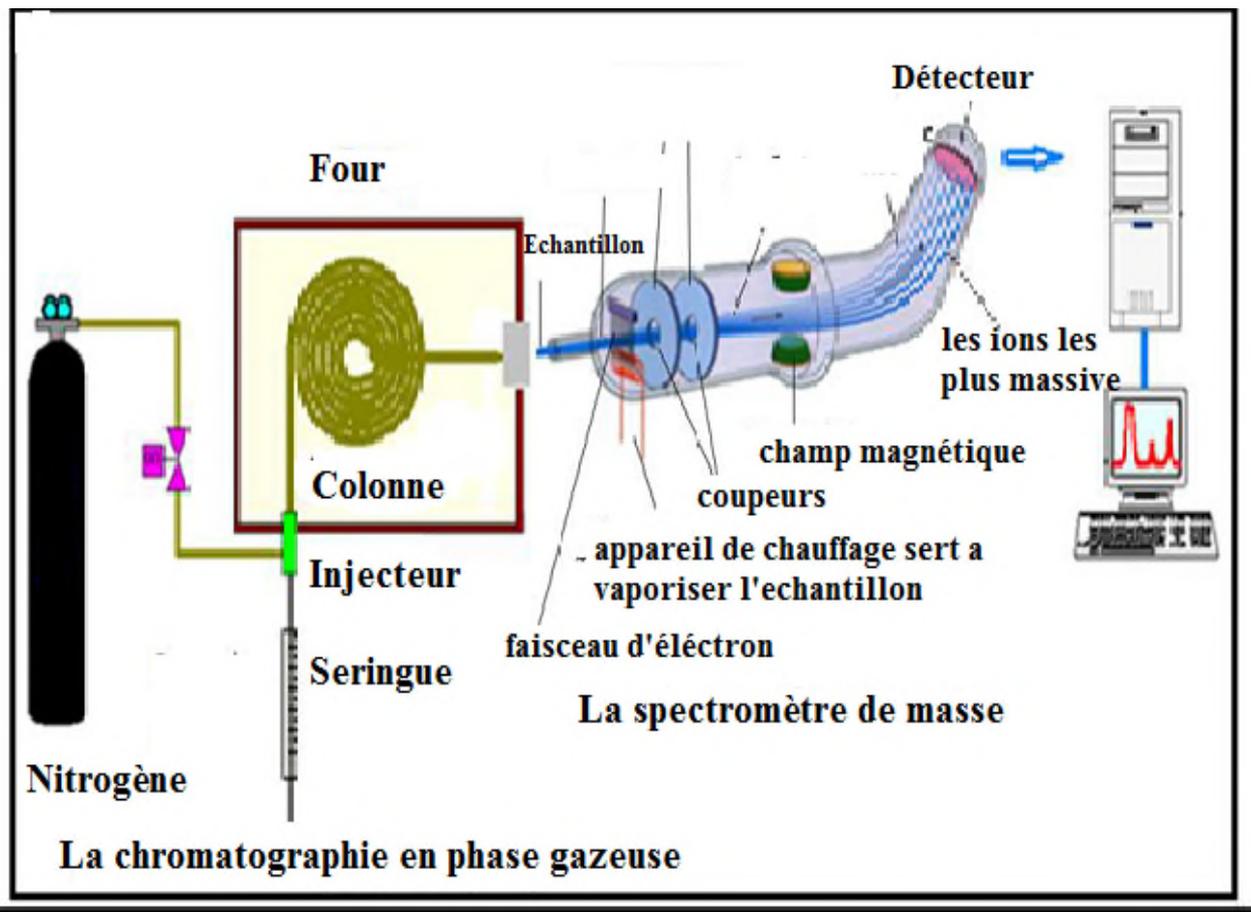


Figure 16 : Les composants de la CPG /SM [32].

Conclusion

Les limites de la CPG/SM sont celles de la chromatographie en phase gazeuse. Le facteur limitant étant la volatilité des analytes, cette technique est réservée à l'analyse de molécules aisément vaporisables et thermiquement stables, c'est à dire, en première approximation, de composés de poids moléculaire faible à moyen (inférieur à 700 Da). Ces limites admises, la CPG/SM est un formidable outil d'analyse. La diversité des modes d'injection et des colonnes capillaires (géométrie, nature de la phase stationnaire) autorise la séparation de mélanges extrêmement complexes (huiles essentielles, métabolites, hydrocarbures...). Contrairement aux autres détecteurs, le spectromètre de masse fournit des informations structurales sur les analytes étudiés et peut permettre leur identification instantanée si ceux-ci sont répertoriés dans des bibliothèques de spectres. Le spectromètre de masse permet également de quantifier les analytes, même co-élués, à des concentrations inférieures au mg/l. C'est sa capacité à détecter spécifiquement une ou plusieurs molécules au sein d'un échantillon très complexe qui en fait un détecteur idéal pour l'analyse de traces en toxicologie, pharmacologie et médecine, environnement, pétrochimie, synthèse organique [32].

Dans la perspective d'une éventuelle analyse des carburants automobiles, nous avons opté pour la technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse afin d'avoir une séparation précise des composants de notre échantillon, et une bonne identification.

Cette analyse physico-chimique joue un rôle important dans l'industrie chimique.

Les carburants automobiles considérés de nos jours comme un obstacle qui règne sur l'environnement et la santé humaine. Ils polluent la terre et l'atmosphère par leurs gaz d'échappement lors de leur combustion.

L'analyse de ces carburants automobiles a fait l'objet de nombreuses études chimiques; par plusieurs techniques d'analyse nous reprenons, par la suite, les principaux travaux réalisés sur les différents échantillons dans le même objectif de préserver l'environnement toute en roulant avec un carburant performant (indice d'octane élevé).

En 1984, E. Matisove et al [38], ont entrepris une étude sur l'analyse quantitative exécutée par la chromatographie à gaz capillaire haute résolution dans des conditions isothermes.

Ils ont procédé par la préparation de deux échantillons d'essences, l'un issu du pétrole brut et l'autre enrichi par des hydrocarbures de point d'ébullition supérieur. Les résultats obtenus révèlent 238 composants de la fraction d'essence qui sont évaluées par des méthodes de calculs afin d'élucider plus loin la composition des deux échantillons d'essences.

Les résultats obtenus pour les deux échantillons d'essences par la méthode de pourcentage de surface ont indiqué que le pourcentage en poids de l'échantillon 1 (issu du pétrole brut) est inférieur à celui de l'échantillon 2 (enrichi par des hydrocarbures aux points d'ébullition très haut comme montrés sur le tableau 4).

Une différence de % en poids entre les deux échantillons évalué par le calcul de temps de rétention fois la hauteur des pics ($t_R * h$), lié à la précision de la mesure de la largeur des pics qui sera corrigée pour l'échantillon 1 par la méthode des intégrations numériques. Ils ont montré aussi pour l'échantillon 1 une légère différence du % en poids estimé par les deux méthodes de calculs de la hauteur des pics fois la demi largeur des pics ($h * w_{1/2}$) et ($t_R * h$), la différence entre les deux méthodes sont dans l'intervalle de 0,33-1,92%. La plus grande différence étant dans l'analyse de naphtène et les

aromatiques ; par contre, la méthode du standard additionné exige l'injection de type précis et reproductible [5].

Tableau. 4. Resultats d'analyses qualitatives des essences par la technique des pourcentages de surface.

Peak No.	Component	Sample 1 (%)		Sample 2 (%)	
		$h \times w_{1/2}$	$t_R \times h$	$t_R \times h$	Digital integr.
2	2-Methylbutane	0.285	0.380	0.070	0.033
3	<i>n</i> -Pentane	1.060	1.239	0.342	0.186
4	2,2-Dimethylbutane	0.127	0.135	0.019	—
5	Cyclopentane	0.748	0.832	0.177	0.160
6	2,3-Dimethylbutane	0.558	0.622	0.138	0.961
7	2-Methylpentane	4.109	4.596	1.325	0.961
8	3-Methylpentane	3.234	3.728	1.017	0.706
13	Benzene	0.357	0.415	0.173	0.103
14	3,3-Dimethylpentane	0.079	0.106	0.025	—
15	Cyclohexane	1.712	1.941	1.380	1.210
16	2-Methylhexane	2.552	2.925	1.736	1.476
17	2,3-Dimethylpentane	1.062	1.239	1.701	0.588
18	1,1-Dimethylcyclopentane	0.143	0.168	0.103	0.082
19	3-Methylhexane	3.662	4.336	2.550	2.107
20	1(<i>cis</i>),3-Dimethylcyclopentane	0.776	0.942	0.789	0.685
21	3-Ethylpentane	0.349	0.428	0.208	0.173
22	1(<i>trans</i>),3-Dimethylcyclopentane	0.697	0.859	0.747	0.697
23	1(<i>trans</i>),2-Dimethylcyclopentane	1.788	1.854	1.660	1.506
24	<i>n</i> -Heptane	6.452	7.585	6.283	5.444
25	2,2-Dimethylhexane	0.062	0.067	0.031	—
26	1(<i>cis</i>),2-Dimethylcyclopentane	0.268	0.293	0.299	0.277
27	1,1,3-Trimethylcyclopentane	0.190	0.299	0.207	0.180

(Continued on p. 154)

Tableau. 5. Contenu des hydrocarbures estimés par les deux méthodes $h \times w_{1/2}$ et de $t_R \times h$

Peak No.	Component	Sample 1 (%)		Sample 2 (%)	
		$h \times w_{1/2}$	$t_R \times h$	$t_R \times h$	Digital integr.
218	Naphthene	0.067	0.050	0.137	0.189
219	Branched paraffin	—	—	0.017	—
220	Naphthene	0.048	0.034	0.104	0.016
221	Branched paraffin	*	*	*	—
222	2-Naphthenes	0.177	0.104	0.223	0.383
223	Branched paraffin	—	—	0.024	—
224	Naphthene	0.044	0.036	0.061	—
225	Naphthene	0.022	0.018	0.049	—
226	Branched paraffin	0.033	0.027	0.043	—
227	Branched paraffin	0.033	0.027	0.025	—
228	Naphthene	0.033	0.027	0.106	—
229	Naphthene	0.055	0.046	0.132	0.058
230	Naphthene	0.044	0.037	0.127	—
231	Branched paraffin	—	—	0.051	—
232	Branched paraffin	—	—	0.045	—
233	Naphthene	—	—	*	—
234	1,2,3-Trimethylbenzene	0.218	0.211	0.358	—
235	Branched paraffin	0.060	0.058	0.033	—
236	1-Methyl-4-isopropylbenzene	0.048	0.039	0.119	—
237	Branched paraffin	—	—	0.027	—
238	n-Decane	1.110	0.943	2.175	3.398

* Less than 0.001%.

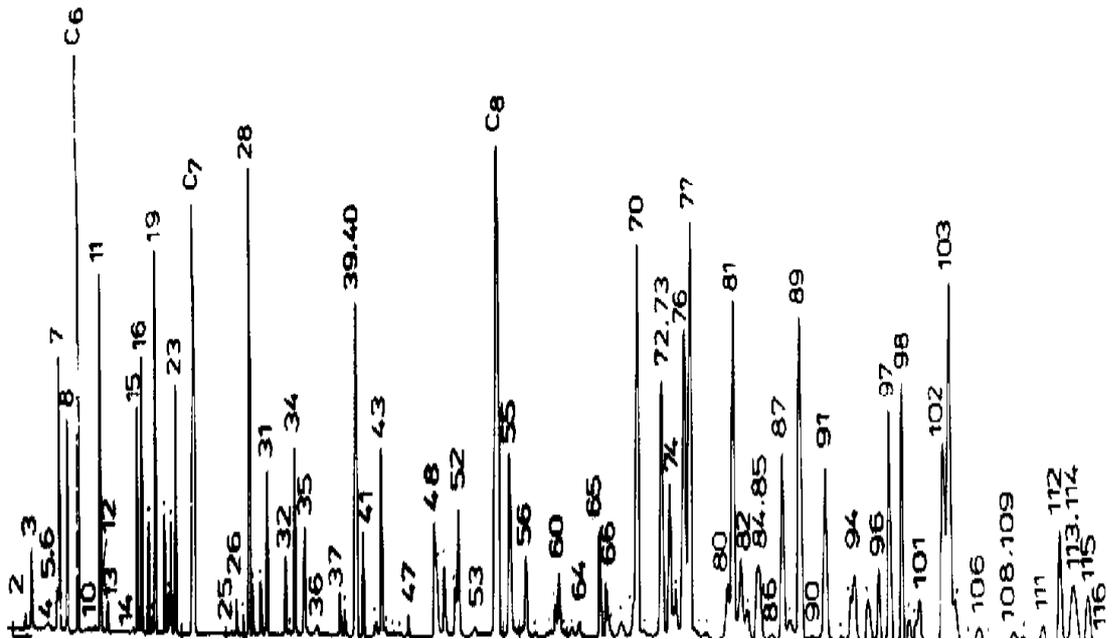


Figure. 17. Chromatogramme de la séparation des constituants d'hydrocarbures de l'échantillon deux d'essence sur une colonne capillaire de squalane.

En 1994, Masatashi Ichikana et al [39] ont étudié la dilution d'essence non enflammée dans dix types d'huiles a moteur, par la combinaison de la technique chromatographie en phase gazeuse et celle de PONA (paraffine, oléfine, naphène et aromatique).

Les résultats du tableau 6 montrent que le premier échantillon contient 59,40% des aromatiques et 21,69% des paraffines avec un faible pourcentage en naphènes et les iso-paraffines (6,83% et 3,46%), respectivement. Donc ces deux composantes majoritaires sont les principaux diluants d'essence.

Tableau. 6. Résultats d'analyse de PONA des composants d'essence dilué.

Echantillon	Densité moyenne (g/cm^3)	Masse molaire moyenne	Taux H ₂ (%)	Paraffines (%)	Oléfines (%)	Naphènes (%)	Aromatiques (%)	Iso-paraffines (%)
E1	0,819	117,58	11,91	21,69	12,08	6,83	59,40	3,46
E2	0,843	121,81	11,44	18,10	5,57	3,21	72,90	3,56
E3	0,848	113,76	10,81	13,51	3,67	2,31	80,51	3,63
E4	0,810	117,75	12,15	22,28	14,33	7,33	56,06	4,97
E5	0,827	116,00	11,72	21,56	7,48	5,27	65,69	3,20
E6	0,836	119,73	11,59	20,21	6,10	3,93	69,77	3,65
E7	0,851	127,42	11,52	17,24	4,37	2,59	75,80	3,65
E8	0,847	126,01	11,61	18,96	4,53	2,91	73,60	3,72
E9	0,842	120,73	11,43	17,48	4,05	4,50	74,53	2,75
E10	0,832	121,16	11,78	19,33	5,02	6,96	71,15	3,59
R1''	0,720	87,91	13,76	48,60	20,17	5,49	24,27	1,71
R2 "	0,725	87,58	13,50	51,15	15,11	7,21	27,95	2,11
R3''	0,726	88,67	13,55	47,38	19,54	5,91	25,87	2,15
R4 "	0,724	86,37	13,47	50,22	17,48	4,84	26,39	2,17
R5''	0,722	88,30	13,68	54,60	13,16	4,54	27,40	1,95

La dilution des composants d'essence non enflammés dans l'huile dépend principalement de leur combustibilité, bien que les aromatiques et les isoparaffines soient utilisées comme des soutiens pour l'augmentation de nombre d'octane.

En 2001, F.Solano-Serena et al. [40], ont étudié la biodégradabilité de l'essence dans l'environnement. L'approche développée consiste à mesurer, par chromatographie en phase gazeuse, la consommation de chacun des hydrocarbures présents dans différentes fractions de l'essence (essence réelle, mélanges modèles). Les résultats indiquent que la biodégradabilité de l'essence est quasi-totale (94%). Les résultats confirment que les hydrocarbures constitutifs de l'essence sont dégradés par la microflore à des vitesses différentes. Les BTEX (sauf l'*o*-xylène) sont consommés très vite et les *n*-alcane sont aussi rapidement métabolisés, comme divers travaux l'avaient déjà montré (Zhou et Crawford, 1995 ; Yerushalmi et Guiot, 1998). En revanche, la dégradation des isoalcane, s'effectuant sur une durée d'un mois dont certains d'entre eux ne sont pas complètement métabolisés, démarre après celle des *n*-alcane (Tableau 8). Nielsen et al. (1996) avaient observé des phénomènes similaires sur gazole. La résistance à la biodégradation des alcane comportant un atome de carbone quaternaire met en lumière les capacités remarquables de la souche *M. austroafricanum* IFP 2173, sélectionnée initialement pour sa capacité à dégrader l'isooctane.

Tableau.7. Composition massique de l'essence sans plomb 98 utilisée comme référence.

Familles d'hydrocarbures	Fraction de tête (C4-C6) %	étêtée Essence (C6-C10) %	Essence Totale %
<i>n</i> alcane	7,90	1,36	9,26
Méthyl- et diméthyl-alcane	22,70	6,33	29,03
Triméthylalcane	0	5,72	5,72
Cycloalcane	0,61	1,16	1,76
BTEX	0	35,70	35,70
di-alkyl benzène	0	5,91	5,91
Tri- et -tétra Alkyl benzène	0	5,70	5,70
Autre aromatique	0	2,22	2,22
Alcène	3,84	0,86	4,70
Essence totale	64,94	64,94	100

Tableau. 8. Comparaison des résultats obtenus pour les deux méthodes, chromatographie et spectroscopie *IR*.

Composantes de l'essence	Chromatographie		Mi-IRTF spectroscopie	
	% (v/v) \pm SD	RSD (%)	% (v/v) \pm SD	RSD (%)
Benzènes	00.34 \pm 0.03	08.80	00.49 \pm 0.03	5.6
Oléfines	06.30 \pm 2.80	44.40	19.50 \pm 1.40	7.2
Aromatiques	14.00 \pm 0.80	05.70	13.70 \pm 1.30	9.4
Hydrocarbures saturés	54.80 \pm 3.50	06.40	39.10 \pm 3.70	9.5

Afin d'étudier la variabilité de l'essence, en 2008, N. Ré-Poppi et al. [41] ont préparé cinq échantillons d'essences, prélevés à partir d'un réservoir d'un distributeur. Deux techniques d'analyses sont utilisées afin de déterminer la teneur en benzène, les oléfines, les aromatiques et les hydrocarbures saturés présents dans les échantillons ; la chromatographie en phase gazeuse et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats rapportés en (figure 18) montrent que les groupes d'hydrocarbures sont de 2% en oxygénés à 11% en isoparaffines en l'analyse chromatographique, et de 5,7% en aromatiques à 44,4% en Oléfines dans l'analyse spectroscopique IRTF. Le pourcentage de volume moyen de benzène dans les échantillons de laboratoire, déterminée par chromatographie, était de 29% supérieure à celle mesurée par la spectroscopie IRTF, mais les valeurs du total des hydrocarbures aromatiques étaient similaires pour les deux méthodes, voir les résultats (figures 24 et tableau 17).

Les deux méthodes classent les hydrocarbures aliphatiques de différentes façons. La chromatographie classe les hydrocarbures en paraffines (saturés linéaires), les isoparaffines (saturés ramifiés) et naphènes (saturés cycliques), alors que la spectroscopie *IRTF* les classe en total des hydrocarbures saturés et oléfines. La somme des paraffines, des isoparaffines et de naphènes correspond à la totalité des hydrocarbures saturés mesurées par chromatographie; pour les échantillons analysés, la chromatographie a donné une valeur de 39,1%, et 54,8% par la spectroscopie *IRTF* pour la totalité des hydrocarbures saturés. En outre, il y avait des différences dans le pourcentage d'oléfines entre les deux méthodes, et les valeurs moyennes trouvées

étaient de $19,5 \pm 1,4\%$ pour la chromatographie et $6,3 \pm 2,8\%$ pour la spectroscopie IRTF.

L'étude de l'analyse des hydrocarbures détaillée a révélée que certains des échantillons de stations-services ont été probablement falsifiés avec des solvants organiques.

Tableau. 9. Pourcentage volumique moyen, minimum et maximum des groupes hydrocarbures totaux des échantillons commerciaux d'une essence de type.

Groupe d'hydrocarbures d'échantillons moyens	Essence type	Mini-	Contrôle
	%(V/V)	%(V/V)	%(V/V) \pm
Aromatiques	15.87	12.07–	13.72 \pm 1.62
Isoparaffines	16.08	15.07–	18.24 \pm 2.55
Naphtènes	09.64	0 7.94–	10.93 \pm 1.18
Oléfines	18.48	16.33–	19.50 \pm 1.74
Oxygènes	26.75	24.70–	25.22 \pm 0.67
Paraffines	08.21	09.98–5.59	09.90 \pm 0.88
Total	95.03		97.51

SD : Ecart-type, RSD : Ecart-type relatif.

**Mi-IRTF spectroscopie : Transformée de Fourier spectroscopie dans la gamme mi-infrarouge.*

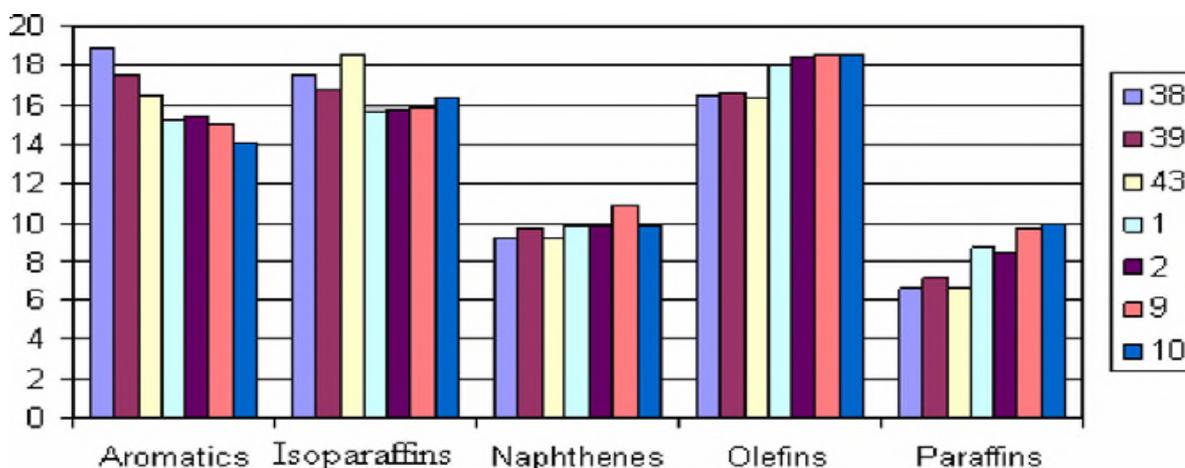


Figure. 18. Groupe d'hydrocarbures totaux des échantillons de type 1, 2, 9, 10, 38,39 et 43.

La partie expérimentale de ce travail a été réalisée en analysant trois fractions d'hydrocarbures : carburant super, essences sans plomb et le condensat. La procédure adoptée consiste, d'une part, à déterminer la composition chimique des produits en question moyennant la CPG/SM réalisée au sein du laboratoire de recherche en pétrochimie de l'université de Jijel. D'autre part, par l'analyse des caractéristiques physico-chimiques : tension de vapeur Reid, densité, teneur en eau et sédiments(BSW), salinité, couleur, indice de réfraction, point d'aniline et distillation ASTM effectuée au sein de la direction régionale NAFTAL et SONATRACH de Bejaia.

1V.1. Analyse chromatographique

➤ Description de l'appareillage :

La séparation des composants hydrocarbures a été faite à l'aide du *CPG/SM-QP2010* (figure 19). La *CPG* est un appareil constitué de trois modules essentiels : un injecteur diviseur (split), une colonne capillaire de type *SE-30*, de 25mm de long et de 0,25 mm de diamètre interne, fonctionnant à une température maximale de 320°C et un détecteur de type spectrométrie de masse.

La phase mobile qui entraîne l'analyte dans la colonne est un gaz, dans ce cas, c'est l'hélium. La colonne utilisée est de type *SE 30*, i.e : la phase stationnaire de type 100% diméthylpolysiloxane est greffée sur les parois internes de la colonne avec une épaisseur de film de 0,5µm. La phase stationnaire est plutôt apolaire. Les débits contrôlés, avec précision, permettent une grande répétabilité des temps de rétention.

L'analyte, introduite dans l'injecteur est, une fois transformée en vapeur, réinjectée dans le flux gazeux en tête de colonne, placée dans une enceinte à température régulée. Part contre le rôle du spectromètre de masse est la détection. A cet instant, l'analyse commence.

On désigne par spectrométrie de masse la méthode d'analyse de l'échantillon, basée sur la détermination des masses des espèces atomiques ou moléculaires individuelles. Cela permet la collecte d'informations concernant : sa nature, sa composition ainsi que sa structure. Le spectromètre de masse est l'appareillage correspondant. Il est constitué de trois parties : la source d'ionisation, l'analyseur et le détecteur.



Figure. 19 : La CPG/SM.

➤ *Conditions opératoires :*

Les conditions de l'analyse chromatographique en phase gazeuse (CPG) sont les suivantes :

- Température de la colonne : isotherme à 50°C pendant 39 mn,
- Programmation à raison égale à 2°C/mn,
- Température de l'injecteur égale à 250°C,
- Débit de gaz vecteur à l'entre de la colonne égale à 0,78ml/mn,
- Débit totale égale à 17,7 ml/mn,
- Le rapport de division de l'injecteur est de : 1/100,
- Vitesse linéaire égale à 35cm/s,
- Pression égale à 23,1Kpa,
- Ecoulement de la purge égale à 1,4 ml/mn,
- Volume injecté égale à 1µl,
- Température d'équilibre égale à 3°C.

Et pour la spectrométrie de masse (SM) :

- Température de la source d'ionisation égale à 200°C,
- Température d'interface égale à 250°C,
- Vitesse de balayage égale à 909m/s,
- Gain du détecteur égal à 0,03Kv,

- Début de m/z 40,00,
- Fin de m/z 450.00.

➤ *Mode opératoire :*

Dans le but de diminuer les concentrations, des trois échantillons : essence sans plomb, essence super et le condensat sont, après avoir été dilués avec l'heptane (1/10), mis dans des flacons en verre, hermétiquement fermés. Puis, ils sont gardés dans un réfrigérateur où la température est de 4°C.

L'analyse chromatographique est faite comme suit :

Quelques millilitres des échantillons en question ont été prélevés à l'aide d'une pipette et ils sont introduits dans des petits flacons de faible volume pour être placés, par la suite, dans des portes échantillons. Puis, une fois que la méthode chromatographique est sélectionnée (*DHA*), les échantillons sont nommés et l'appareil s'est stabilisée, l'analyse proprement dite, d'un/une série d'échantillons, est lancée. La récupération du fichier de données chromatographiques, à partir du logiciel *DHA*, correspondant à l'échantillon analysé permet une identification appropriée au moyen d'analyses types (sample types). La comparaison du chromatogramme obtenue à celui d'un échantillon de référence (échantillon de calibration) permet la validation de l'identification. Enfin, un rapport d'analyse, contenant les compositions chimiques détaillées de l'échantillon, est fourni.

IV.2. Caractérisation physico-chimiques des essences automobiles et du condensat

IV.2.1. La tension de vapeur Reid(TVR) (ASTM D323-99)

➤ *Appareillage :* L'équipement utilisé pour la mesure de la TVR est :

- Bain thermostat horizontale à 37,8 °C,
- Bombes à carburant,
- Chambres à air,
- Joints,
- Dispositifs de transvasement de l'échantillon,
- Manomètre à mercure pour étalonnage des capteurs de pression,

- Thermomètre Ip23F (pression 0.2°F) pour contrôle de la sonde de température.

➤ *Mode opératoire :*

Une fois que le bain s'est stabilisé à une température de 37.8 °C, la prise d'essai est introduite dans la bombe de *Reid*, placée, auparavant, dans un système de refroidissement de sorte que la température ne dépasse pas 4°C. Cette dernière est renversée et secouée rigoureusement. Part la suite, le liquide est agité pendant un certain temps, après avoir remis à sa position verticale. En fin, elle est placée dans le bain. La tension de vapeur *Reid (TVR)*, en PSI, est obtenue lorsque l'aiguille du manomètre s'est arrêtée.

IV.2.2. La densité (ASTM D1298-99)

➤ *Description de l'appareillage :*

- Pycnomètre,
- Bain thermostatée,
- Balance analytique,
- Thermomètre.

➤ *Mode opératoire :*

Le pycnomètre, après avoir noté sa masse à vide (m_0). Il a été rempli avec de l'eau distillée dont la température est de 4°C, placé dans un bain thermostatée pendant au moins 15mn. La masse de pycnomètre, retiré du bain et essuyé avec du papier absorbant, est prise de nouveau (m_1). Enfin, la masse (m_2) du pycnomètre, vidé, séché, rempli avec le produit à tester et plongé dans le bain thermostatée, dont la température et un temps égalent au précédentes, est prélevée.

IV.2.3. Détermination de la teneur en eau et sédiments (BSW)

➤ *Description de l'appareillage :*

- Centrifugeuse thermostatée,
- Tubes cylindro-conique,
- Bain thermostatée avec couvercle,
- Support de tubes.

➤ *Mode opératoire :*

50ml de l'échantillon est ajouté dans les deux tubes cylindro-coniques remplis à 50ml de solvants (toluène), une agitation rigoureuse garantie le mélange des liquides. En

suite, les deux tubes ont été immergés jusqu'à la division supérieur (100ml) dans un bain marie maintenu à $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pendant 10mn. Une fois retirés de la centrifugeuse (vitesse entre 1500 et 1700T/mn pendant 10mn). Si la somme des deux volumes (d'eau et sédiments) est inférieure à 0.025 ml le résultat est nul.

IV.2.4. Recherche des sels par la méthode potentiographique

➤ *Description de l'appareillage* : Cette analyse nécessite :

- Un potentiomètre,
- Deux électrodes : L'une de référence : Ag/AgCl et l'autre indicatrice,
- Une réglette,
- Becher, agitateur magnétique, éprouvette,
- Un solvant organique qui contient 60% de toluène et 39% d'alcool isopropylique, 1% d'acide nitrique à 50% dilué avec l'eau distillée,
- Une solution de nitrate d'argent AgNO_3 à 0.01N,
- De l'eau distillée.

➤ *Mode opératoire* :

Un barreau magnétique est introduit dans un bécher 10ml des échantillons (essence et condensat) et 90 ml de solvant organique. Le tout est placé dans la partie agitatrice du dosimètre, toute en veillant, à ce que les électrodes sont bien plongées dans la solution.

Le temps d'agitation est de 3 à 4 mn et la titration a été faite par de AgNO_3 à 0,01 N. Une courbe complète, donneras le taux de sels contenu dans l'échantillon analysé, est enregistrée par un potentiomètre.

IV.2.5. Détermination de la couleur par comparateur

➤ *Description de l'appareillage* : Cette manipulation nécessite :

- Un colorimètre,
- Un tube étalon,
- Un tube contenant l'échantillon à analysé.

➤ *Mode opératoire* :

Après avoir introduit le calorimètre dans les deux tubes, la couleur de l'échantillon analysé est comparée avec une série de valeurs correspondant à des couleurs différentes (Tableau 18).

Tableau. 10. Série des couleurs.

La valeur	La couleur	3.5	Orange
0.0	Transparent	4 .0	Orange marron
0.5	Blanc eau	5.0	Couleur whisky
1.0	Blanc crème	6.0	Rouge léger
2.0	Crème	6.5	Rouge
2.5	Citron clair	7.0	Rouge peu foncé
3.0	Couleur citron	8.0	Rouge foncé

IV.2.6. Indice de réfraction

➤ *Description de l'appareillage :*

Réfractomètre d'ABBE : oculaire ; prisme ; miroirs.

➤ *Mode opératoire :*

A l'aide d'un tube capillaire, quelques gouttes de l'échantillon en question sont introduites entre les deux faces écartées d'un prisme. Une fois les caches sont fermés et le miroir est réglé, les fils du réticule obscur sont mis au point. En jouant sur le bouton de réglage, une limite nette peut être donnée à la zone obscure. Le déplacement d'un bras permet d'amener cette limite à la croisée des fils du réticule et les valeurs indiquées par l'échelle du bras sont notées.

IV.2.7. La distillation ASTM

➤ *Description de l'appareillage :*

- Ballon à distillation,
- Condenseur,
- Enveloppe protectrice,
- Support du ballon à distillation,
- Plaque d'amiante,
- Dispositif de chauffage,
- Eprouvette graduée de 100 ml,
- Thermomètre.

➤ *Mode opératoire :*

Un ballon de distillation contenant 100 ml de la prise d'essai est chauffé à l'ébullition. Les vapeurs formées montent vers un condenseur baignant dans un mélange d'eau et de glace. Après avoir repéré le point initial obtenu avec un chauffage de 15 mn au plus, l'éprouvette graduée est déplacé de sorte qu'il y est contact entre la pointe du tube condenseur avec sa paroi. Le chauffage est réglé de façon que le volume de condensât recueilli dans l'éprouvette augmente uniformément (5 ml/mn). Le point initial de la distillation (PI) est la température de la première goutte de l'échantillon à la sortie du tube.

Pour mieux condenser les fractions lourdes et leur permettre de passer dans le tube, le bain, dans lequel baigne le condenseur, est chauffé après avoir recueillis les légers. La température arrive à sa valeur maximale, appelée point final de la distillation, puis décroît. Le recueil du liquide restant dans le ballon refroidi permet la mesure du volume du "résidu". La somme du volume total condensé plus résidu est la *récupération totale* et la *perte*, liée à la volatilité de l'échantillonnage, est déduite de 100 ml la récupération totale.

Bilan :

$$\%v \text{ (distillat)} + \%v \text{ (résidu)} + \%v \text{ (pertes)} = 100\%.$$

IV.2.8. Détermination du point d'aniline

➤ *Description de l'appareillage :*

- Thermomètre,
- Agitateur,
- Moteur électriques,
- Couvercle en bakélite,
- Tube,
- Bain de glycérine,
- Plaque chauffante,
- Echantillon.

➤ *Mode opératoire :*

Dans un bain chauffé à vitesse constante entre 1 à 2 °C/mn, une miscibilité complète est obtenue et la vitesse de l'agitateur de l'enceinte d'essai, contenant 10ml d'aniline et 10ml de l'échantillon fourni, est ajustée de sorte qu'il y ait une circulation continue du mélange liquide. Tout en poursuivant l'agitation, la température est prélevée dès l'apparition d'un trouble net durant le processus de refroidissement du mélange. La

répétition des essais précédents, permet de calculer la moyenne des températures prélevées qui est le point d'aniline. La précision est de 0.2°C.

IV.3. Résultats de l'analyse par CPG

IV.3.1. Analyse qualitative

Les chromatogrammes des trois échantillons essence super, sans plomb et le condensat sont représentés dans les figures en annexe 1 :

Figure 1: représente le chromatogramme du super carburant ;

Figure 2 : représente le chromatogramme de l'essence sans plomb ;

Figure 3 : représente le chromatogramme de la coupe condensat.

Ces chromatogrammes représentent la variation de la hauteur de migration des particules en fonction du temps de rétention.

Cette analyse nous permet, d'identifier les différents carbones présents dans les trois échantillons.

IV.3.2. Analyse quantitative

L'analyse par CPG, nous a permis la séparation détaillée des composants de nos trois échantillons voir tableau 12.

A partir de ce tableau on a pu procéder à une classification de ces composants.

Les familles hydrocarbures trouvées dans ces fractions pétrolières, sont résumées dans le tableau 11.

Tableau. 11. Classes d'hydrocarbures des trois échantillons.

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
Aromatiques (%)	22,31	71	5,67
Cycles saturés (%)	30,25	0,75	8,31
Paraffines (%)	10,55	27,41	65,26
Oxygénés (%)	35,82	0,81	20,54
Oléfines (%)	0,69	00	00
Azotés (%)	0,38	00	0,22

Tableau 12 : Les différents composants des trois échantillons

Classe	Echantillon	Essence sans plomb		Essence super		Condensat	
		t _R	% Aire	t _R	% Aire	t _R	% Aire
Aromatiques	Paramètre						
	Toluene	2,185	8,29	2,248	32,76	2,212	0,90
	Ethylbenzene	3,222	1,56	3,255	3,94		
	O-xylene	3,670	1,35	3,698	4,83		
	Benzene,propyl-	4,713	0,24	4,735	0,92		
	Benzene,1-ethyl-3-methyl-	5,153	2,19	5,931	7,1	4,861	0,51
	Benzene,1,2,3-trimethyl-	5,431	2,54	5,449	5,26	5,433	1,83
	Benzene,1,3-dimethyl-			3,377	14,60	3,683	0,56
	Benzene,1,2,5-trimethyl-						
	Benzene ,2-ethyl-1,4-dimethyl-	6,674	0,16	6,687	0,43		
	p-xylene	3,348	4,03			3,360	1,55
	Benzene,1,3,5-trimethyl-	5,915	0,39	5,013	1,76		
	1,2-Bis (trimethylsilyl) benzène	32,775	1,42				
	Benzene, 1-ethyl-3-5-dimethyl-					6,670	0,32
	Octane,2-cyclohexyl-	2,985	0,57	3,022	0,58	3,003	1,77
	Cyclohexane,1,4-dimethyl-					2,592	0,60
	1-1'-bicyclooctyl			3,083	0,17		
	Cyclohexane,1,1,3-trimethyl-					3,068	0,74
	1-Ethyl-4-methylcyclohexane					3,789	0,75
	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	36,750	25,91				
	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	3,93	4,77				
	Cyclopentane, 1, 2,4-trimethyl-					2,112	0,52
	Cyclohexane, 1,1-dimethyl-					2,475	0,40
	Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl-, cis-					2,538	0,22

	Cyclohexane,1,3,5-trimethyl-					3,263	0,79
	1-ethyl-4-methylcyclohexane						
	Cyclohexane ,1-ethyl-4-methyl-, trans-					4,133	0,37
	Cyclohexane, propyl-					4,483	0,63
	Cyclohexane, 1, 1, 3,5- tetramethyl-, trans-					4,925	0 ,15
	Cyclohexane, 1-methyl-2-propyl-					5,679	0,19
	Cyclohexane, 1-methyl-3-propyl-					5,511	0,26
	Cyclohexane, 1, 2, 4,5- tetramethyl-					5,775	0,16
	heptylcyclohexane					11,969	0,11
	Dodecane, 4-cyclohexyl-					4,292	0,17
	Cyclohexane ,1-ethyl-1-methyl					7,378	0,16
Paraffiniques	Pentane 2,3,4-trimethyl-	2,152	1,87				
	Pentatriacontane			7,807	0,62	32,893	1,13
	Dodecane	9,642	0,63	9,651	1,82	9,636	1,73
	Dodecane,2-methyl-					10,775	0,25
	Dodecane,4-methyl-					10,689	0,17
	Dodecane,2,6,11-trimethyl-					6,633	1,23
	Dodecane,4,6-dimethyl-					10,960	0,61
	Decane					5,885	2,81
	Decane,2,methyl					7,123	0,62
	Decane,3,methyl					7,234	0,47
	Decane,4,methyl					7,050	0,43
	Hexane,2,4-dimethyl	2,632	1,12				
	Hexane,2,3,4-dimethyl-						
	Hexadecane					16,043	0,83
	Hexane,2,3,4-trimethyl-	3,501	0,59			2,934	0,58
Hexadecane,2,6,10,14-					12,683	0,18	

tetramethyl-							
heneicosane						18,757	0,26
Hexatraicontane						32,021	4,57
Hexadecane, 1-chloro-	7,794	0,23					
Heptadecane,2,6,10,15-tetramethyl-						8,438	0,08
Heptadecane						17,435	0,93
Heptane,3,3,5-trimehyl						5,283	0,25
Heptane,2-methyl-			2,342	5,87		2,316	4,02
Heptane,3 -methyl-	2,291	2,05				2,384	5,00
Heptane,4 -methyl-						2,266	0,60
Heptane,4-ethyl-						3,456	0,19
Heptane,5- ethyl-2,2,3-trimethyl			2,511	8,97			
Heptane,2,4,6-trimehyl-						4,391	0,38
Heptane,2,2-dimethyl-						2,882	0,14
Heptane,2,5-dimethyl-	3,085	0,41	3,119	0,39		3,102	1,17
Heptane,3,3,5-trimehyl						5,283	0,25
Octane			2,675	3,63		2,652	4,75
Octan,2-methyl-						3,513	2,38
Octane,4-methyl-			3,528	1,52			
Octane,3-methyl-			3,633	0,73		3,618	1,82
Octane,2,5-dimethyl-						4,517	0,40
Octane,2,6-dimethyl-						4,674	1,03
Octane,2,7-dimethyl-						5,226	0,80
Nonane			4,085	0,93		4,070	3,71
Nonane,2,3-dimethyl-			4,683	0,17			
Nonane,2,5-dimethyl-						6,994	0,7
Nonane,4-methyl-						5,176	1,26
Nonane,2-methyl-							
Nonane,3-methyl-						5,341	0,79

	Nonane,4-methyl-5-propyl-					6,343	0,75
	Nonane ,5-butyl-					8,993	0,63
	Nonane,5-(1-methylpropyl)-					6,883	0,36
	Noncosane					30,029	1,82
	Tetradecane					13,026	0,80
	Tridecane	11,392	1,22	11 ,401	2,76	11,382	1,53
	Tridecane,2-methyl-					10,879	0,19
	Tridecane,6-methyl-					12,240	0,13
	Tetretraicontane					26,260	2,38
	Tetrapentacontane					33,726	0,45
	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-					26,583	0,27
	Triacontane, 1-bromo-					27,397	3,17
	z-5-nonadecane	15,932	0,44				
	1-Nonadecane	20,114	1,99			21,107	0,69
	2, 3-dimethyldodecane					12,366	0,11
	2-bromo Dodecane					12,522	0,12
	1-chloroeicosane					8,314	0,38
	1H-indene, octahydro-, cis-					4,250	0,17
	Undecane, 2,6-dimethyl-					9,915	1,06
	Undecane, 3-methyl-					9,104	0,26
	Undecane, 5-methyl-					8,839	0,46
	Undecane, 2, 5-dimethyl-					10,578	0,29
	Undecane					7,790	2,27
Oxygénés	Pentasiloxane,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-decamethyl-	34,658	2,03				
	Pentafluoropropionic acid, heptyl ester	2,030	12,10				
	1,2benzenedicarboxylic acid, mono(2-hethylhexyl)ester	26,426	0,69				

1,2benzenedicarboxylic acid,disooctyl ester	26,532	0,76				
Silicic acid, diethyl bis (trimethylsilyl) ester	36,401	6,77				
Spiro[3,5]nona-5,7-dien-1-one,5,9,9-trimethyl	2,558	0,83	7,807	0,62		
1-(3H-Imidazol-4-yl)-ethanone-	2,558	0,83				
5-heptane-2-ol,6-methyl-	3,042	0,16				
Stigmast-5-en-3-ol,oleate	31,319	1,53			31,316	9,92
1H-indene,octahydro-,cis-					4,250	0,17
Trans-2-undecen-1-ol					4,351	0,15
Dichloroacetic acid, 2-ethylhexyl ester	2,469	4,01				
Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl]maleate					35,293	0,83
3,5,7-pregnatrien-2O-one					30,384	1,44
Stigmasta-5,22-dien-3-ol,acetate,(3.beta)-					29,549	0,83
colesta-5,24-dien-3-ol,acetate,(3.beta)					29,079	0,66
colesta-5,24-dien-3-ol,(3.beta)					28,933	0,41
Beta-tocopherol					29,940	0,67
Beta-sitosterol acetate					29,844	1,57
Gamma,-sitosterol					32,368	0,78
Di-n-octyl pantalets					26,512	0,33
1-octanol,2-butyl					6,193	0,58
Octanal	2,843	0,94				
2-oxa-4-azabicyclo[4,2,0]octa-3,7-diene-6-carboxylic acid,1,7,8-tirs(1,1-dimethylethyl)-3-(2,2-	35,541	5,17				

	dimethylpropyl)-5-phenyl						
	Tran-2-undecen-1-ol					4,351	0,15
	1-Heptanol,2-propyl-			2,950	0,23	5,058	0,37
Oléfines	2-Undecene,4,5dimethyl, [R*,S*-(Z)]-					2,060	2,13
	1,4pentadiene ,2,3,3-trimethyl-	2,700	0,69				
Azotés	Hex-4-enylamine					3,425	0,22
	Acetamide,N-[4-(trimethylsilyl)phenyl]	38,217	0,38				

A partir du tableau 12, on a pu tracer l'histogramme des classes d'hydrocarbures (voir figure 20).

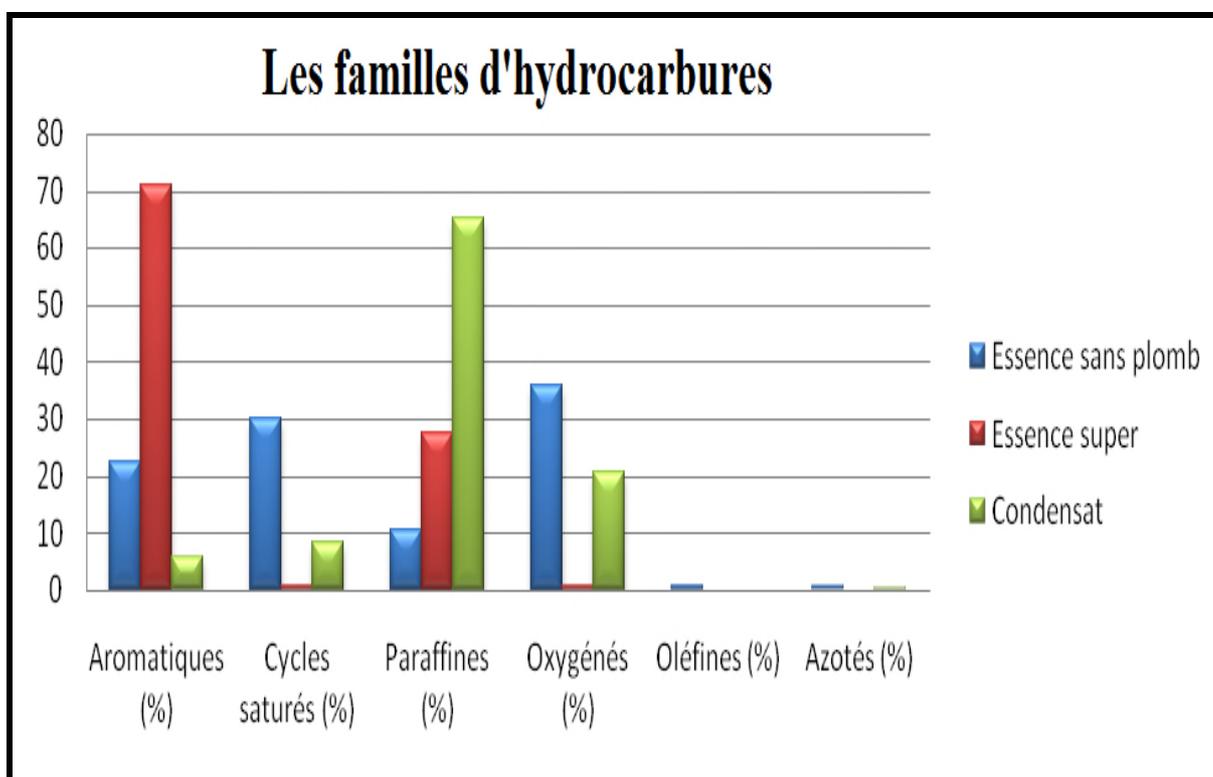


Figure. 20. Histogramme de la comparaison des classes d'hydrocarbures composants les trois échantillons.

➤ *Commentaires*

- Une étude préliminaire a permis de caractériser des carburants automobiles commerciaux ainsi que le condensat. L'analyse par CPG des deux essences super et le sans plomb révèle 52 composants pour le sans plomb et 26 composants pour le super carburant, (voir l'annexe 1 (figure 1 et 2)). Cette analyse traduit nettement la différence qui existe entre leurs composants.
- La figure 20 ci-dessus, montre bien qu'une famille d'hydrocarbures oxygénés à été identifiée en quantité importante dans le carburant sans plomb avec (35,82%), tandis que dans le super carburant, les hydrocarbures oxygénés sont présents mais avec un taux négligeable (0,81%). Ceci permet de conclure que dans l'essence sans plomb, le plomb a été supplanté avec des oxygénés connus par leur pouvoir antidétonant comme additifs afin d'améliorer l'indice d'octane ; Le chromatogramme obtenu par CPG de l'essence sans plomb, (voir l'annexe 1 (figure 2)) confirme bien ce résultat, ce dernier révèle un pic intense dans l'échantillon qui correspond au « Acide pentafluoropropionique, heptyl ester » présentant la classe des oxygénés, d'un taux en pourcentage de surface estimée à (12,10%).
- L'histogramme nous montre aussi qu'une classe d'hydrocarbures est présente dans notre échantillon sans plomb il s'agit des oléfines, mais avec un taux très faible (0,69%) ; alors que dans le super elle ne figure même pas (0%). Cette famille d'hydrocarbures qui contient le composant 1,4-pentadiène, 2,3,3-triméthyl, permet une protection des soupapes, phénomène appelé Récession des sièges de soupapes qui a été maintenu dans le super par du plomb, alors que le sans plomb exige l'addition de plusieurs composants comme les métaux alcalins qui se trouvent dans notre essence sans plomb sous forme de Hexadécane, 1-chloro- et Acétamide, N-[4-(triméthylsilyl)phényl]- avec des valeurs de (0,23%) et (0,38%), respectivement. Les faibles valeurs des métaux se traduisent par la crainte de collage des soupapes d'admission (susceptible d'intervenir à basse température dans des véhicules particulièrement sensibles et de conduire à des difficultés de démarrage par temps froid) et la formation d'un flux corrosif de sels métalliques entraînant la brûlure des soupapes d'échappement et la corrosion à chaud des rotors de turbocompresseur. Sachant que le plomb à lui seul exacerbe cet effet.

- Une autre famille de composés a été identifiée dans nos deux carburants, il s'agit des aromatiques insaturés et saturés, ces derniers jouent un rôle de booster l'indice d'octane. A partir de l'histogramme on voit bien que les cycles saturés sont en quantités très élevées dans le sans plomb un taux de (30,25%) comparé avec celui du super (0,75%), tandis que les aromatiques saturés se trouvent en fortes quantités dans le super une valeur de (71%), cela s'explique par la présence des hydrocarbures aromatiques insaturés dans les essences purs sans addition, tandis que ces derniers se comportent comme des poisons pour les pots catalytiques ce qui explique leur faible teneur dans l'essence sans plomb. Le chromatogramme CPG exposé en (annexe 1 (figure 1 et 2)), montre que les deux carburants se caractérisent par leur haut taux en toluène, (8,29%) pour le sans plomb et (32,76%) pour le super carburant, et la faible teneur en benzène dans nos deux carburants, ne dépassant pas (5%) dû à sa forte toxicité.
- L'histogramme illustre bien la différence pour la famille des paraffines entre les deux carburants. L'essence super contient une valeur deux fois plus élevée que celle du sans plomb, (27,41%) pour le super et (10,55%) pour le sans plomb ; cela se traduit par le reformage des paraffines dans le sans plomb en d'autres classes d'hydrocarbures comme les oxygénés et les cycles saturés, par des procédés de raffinage, afin d'améliorer la caractéristique de base du moteur qui est l'indice d'octane.
- Cette analyse, a pu notamment être appliquée à notre troisième échantillon qui est le condensat issu du pétrole brut. En effet l'histogramme de la figure 24, traduit la présence de toutes les classes d'hydrocarbures précédentes hormis les oléfines. Cela révèle que le condensat est un produit riche en composés hydrocarbures ; ces résultats révèlent 119 composants hydrocarbures contenus dans le condensat. Le chromatogramme CPG pour le condensat illustré en (annexe 1 (figure 3)), dévoile que la majorité des composants de cet échantillon s'illustrent dans nos deux carburants automobiles, ainsi on peut conclure qu'on peut extraire du carburant à partir du condensat à l'aide des procédés de raffinage ; tel que le reformage catalytique et thermique. Or ces procédés sont très coûteux.

L'analyse effectuée, nous a permis d'approfondir notre étude par l'identification de quelques composants de nos trois échantillons ; cela a été possible à l'aide de la spectrométrie de masse. En effet cet outil couplé à la chromatographie en phase gazeuse nous a permis l'identification précise des molécules.

IV.3.3 Résultats de la spectrométrie de masse

Les hydrocarbures ont des spectres de masse faciles à interpréter, car les liaisons à rompre sont soit des liaisons carbone-carbone soit des liaisons carbone-hydrogène. Le principe de la fragmentation primaire majoritaire sera donc les ruptures des liaisons simples C-C. D'après nos résultats illustrés en annexe 1, comparés à la littérature on a pu étudier quelques spectres de masses suivants :

- **FRAGMENTATIONS DES ALCANES LINEAIRES**

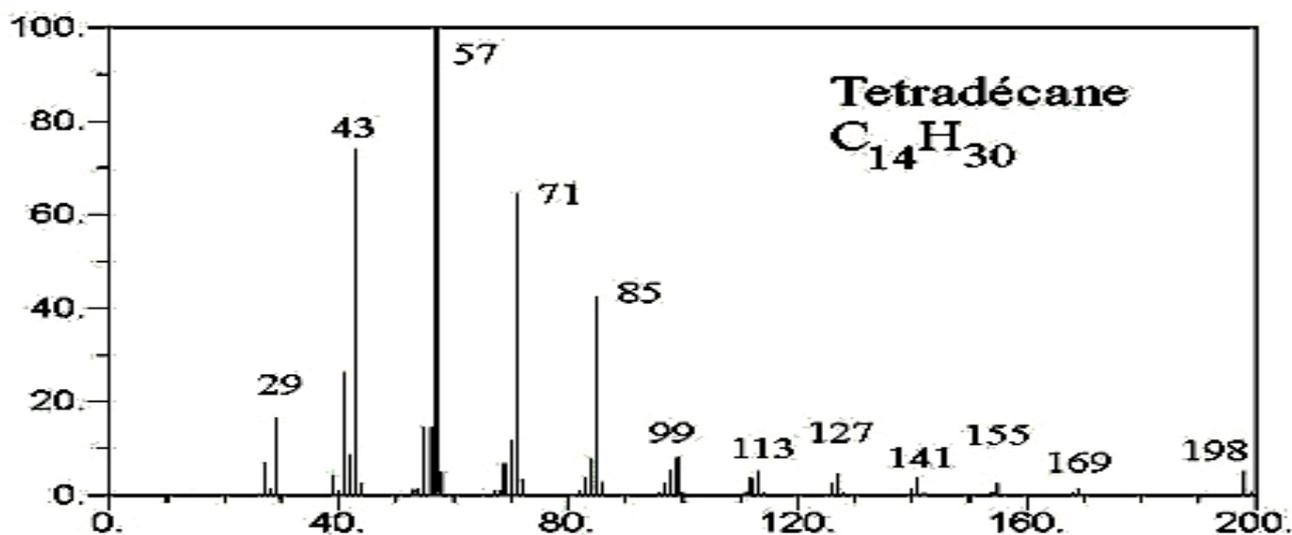
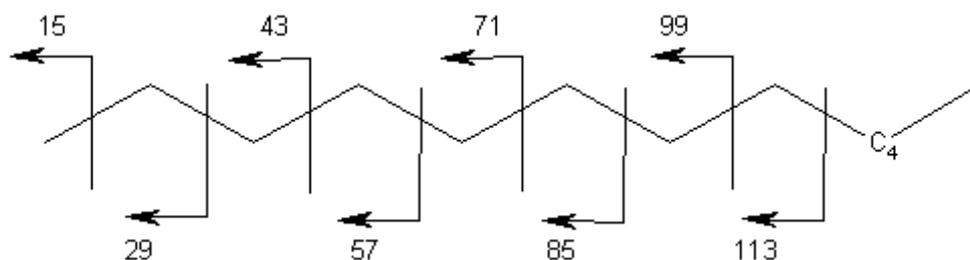


Figure. 21. Spectre de masse du tetradecane.

Les pics principaux correspondent bien aux ions C_nH_{2n+1} séparés par 14 unités de masse.

R+	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	C ₅ H ₁₁	C ₆ H ₁₃	C ₇ H ₁₅
m/z R+	15	29	43	57	71	85	99



➤ *Commentaires*

Les ions 43 et 57 sont les plus grands pics du spectre. Ce qui est le cas de tous les hydrocarbures. Ces ions sont parmi les plus stables du spectre, si l'on se réfère à leurs enthalpies standards de formation, et d'autre part, ils ne sont pas l'objet de fragmentations secondaires comme le sont les ions de plus haute masse (71, 85, 99...).

Ion R ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₃ -CH ₂ ⁺	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ ⁺	C ₃ H ₇ -CH ₂ ⁺
m/z	15	29	43	57

• **FRAGMENTATION DU CYCLOHEXANE**

Ces produits ont des spectres de masse difficiles à interpréter avec des fragmentations complexes et peu caractéristiques.

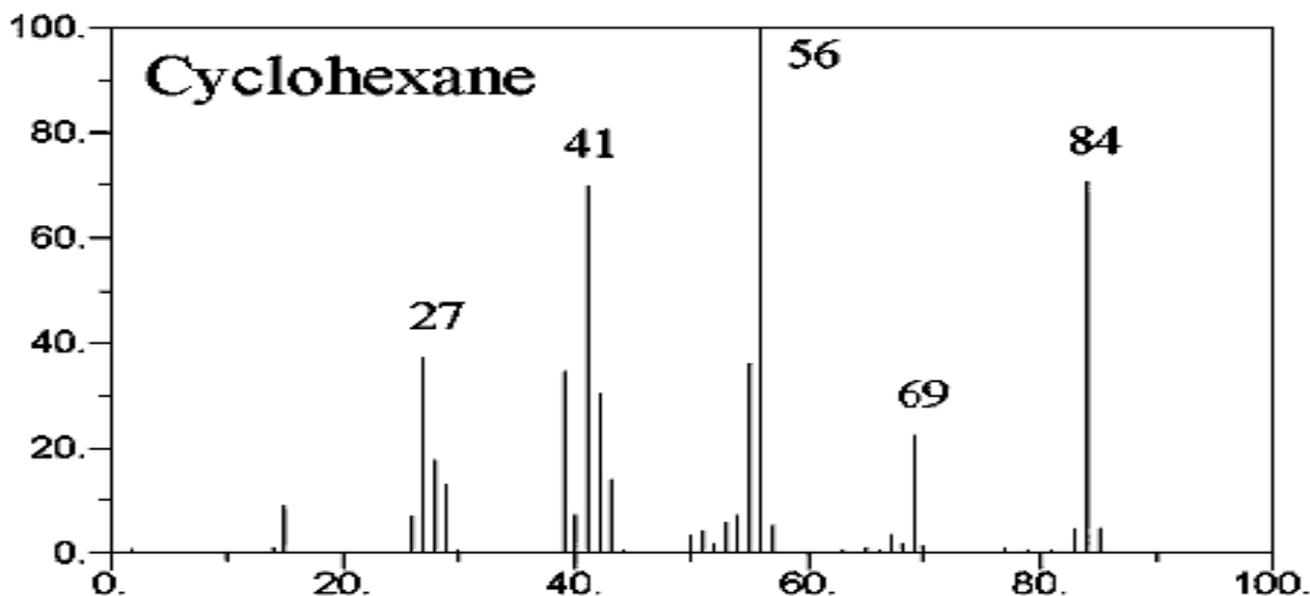
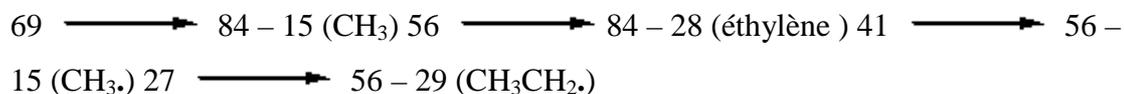


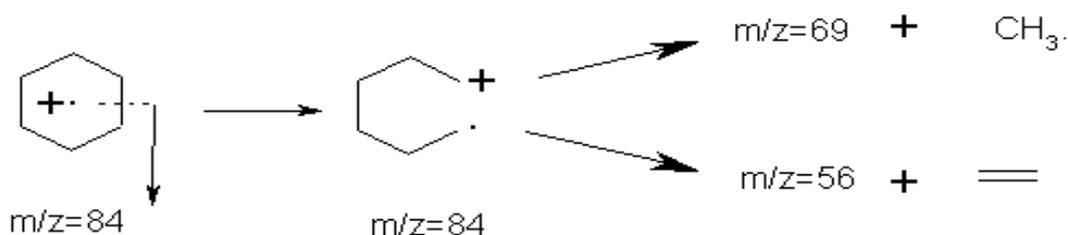
Figure 22 : Spectre de masse du cyclohexane

➤ *Commentaires*

Les fragmentations du cyclohexane sont toutes des fragmentations complexes, par exemple :



Ces fragmentations exigent beaucoup d'énergie car il faut rompre le cycle en 2 endroits différents si l'on veut former un fragment. Leur mécanisme est donc complexe et ces fragmentations sont difficilement exploitables pour déterminer la structure des composés cycliques.



• **FRAGMENTATION DU CYCLE BENZENIQUE**

Ces composés donnent des spectres de masse facilement interprétables. Le pic moléculaire est toujours important, en effet l'ion moléculaire est fortement stabilisé par le cycle aromatique.

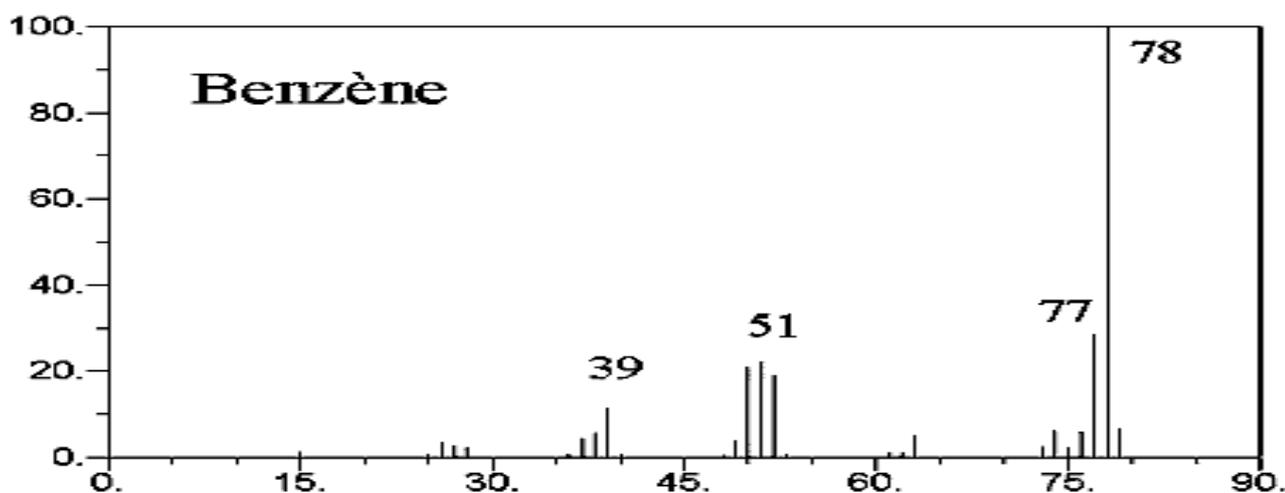


Figure 23 : Spectre de masse du benzène

➤ *Commentaires :*

Les fragmentations du benzène sont peu importantes mais produisent des ions caractéristiques : $m/z = 77$ [M-H]⁺, $m/z = 51$ C₄H₃⁺ [77 - 26 (acétylène)] et $m/z = 39$ ion aromatique C₃H₃⁺

• **FRAGMENTATION DES AROMATIQUES MONOSUBSTITUES**

Ces composés ont une fragmentation prépondérante, la rupture en α du cycle aromatique, appelée rupture benzylique, donne des ions fortement stabilisés qui constituent souvent les pics de base du spectre de masse. Dans le spectre du toluène, l'ion 91 est issu de cette rupture benzylique. Sa formule brute est C₇H₇⁺, ce qui implique qu'il ait un caractère aromatique et une structure totalement délocalisée donc fortement stabilisée.

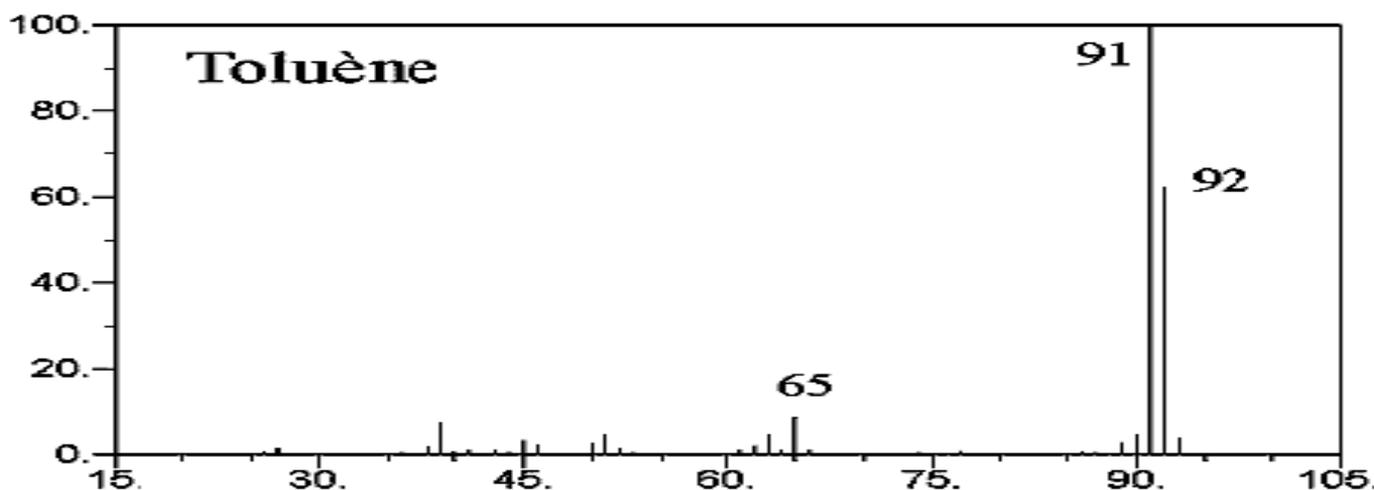


Figure 24 : Spectre de masse du toluène

Cette étude a permis de conclure que l'outil analytique appliqué, contribue à mieux cerner la composition chimique de mélanges parfois très complexe. Les informations recueillies sont précieuses car elles fournissent d'importants renseignements sur nos échantillons analysés.

IV.4. Analyses des différentes caractéristiques de nos trois échantillons

II.4.1. La densité (ASTM D 29)

Les densités sont mesurées à l'aide d'un pycnomètre, et les valeurs obtenues sont donc converties en densité standard. Les densités standards de nos trois échantillons sont consignées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Les masses des trois échantillons

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
m_0 (g)	20,317	20,317	20,317
m_1 (g)	30,113	30,113	30,113
m_2 (g)	27,428	27,400	27,440

Avec :

m_0 : masse de pycnomètre vide en (g)

m_1 : masse de pycnomètre + l'eau en (g)

m_2 : masse de pycnomètre + l'échantillon en (g)

Détermination de d_4^{30} :

d_4^{30} : densité de l'échantillon à la température T à la quelle s'effectue la mesure :

T=30°C

$$d_4^{30} = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)$$

Tableau 14 : La densité des trois échantillons

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
d_4^{30}	0,726	0,723	0,727

Détermination de la d_4^{20} :

$$d_4^{20} = d_4^{30} + K(T-20)$$

K : constante de l'échantillon à la température 20°C

Tableau 15 : Les valeurs de la constante caractérisant les trois échantillons

d_4^{20}	0.60-0.70	0.70-0.76	0.76-0.80	0.80-0.85	0.85-0.88	0.88-0.90
K	0.00095	0.00085	0.0008	0.00075	0.00065	0.00062

La valeur de K pour les trois échantillon est de 0.00085

Tableau 16: La densité standard des trois échantillons

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
d_4^{20}	0,7345	0,7315	0,7355

➤ *Commentaires :*

Les valeurs de densités à 20°C obtenues pour nos trois échantillons montrent qu'elles sont conformes à la norme. Leur valeur sont comprises entre (0,730-0,770). En comparant les densités de ces trois échantillons il revient que l'essence sans plomb est plus dense que l'essence super, cela est confirmé d'après sa composition chimique illustrée dans la première partie de notre travail. On observe clairement que le condensat est le plus lourd.

IV.4.2. La tension de vapeur Reid (ASTM 323-99)

Le tableau 17 regroupe les valeurs de la TVR des différents échantillons étudiés

Tableau. 17. La tension de vapeur des trois échantillons.

Produits	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
T (°C)	19	19	17,5
TVR (PSI)	10,90	11,8	6,25

En doit corriger la température de la chambre à air en utilisant l'abaque de correction chambre TVR illustrée en (annexe 3(figure 1)). Puis on converti la TVR en g/cm^2 à partir de la relation suivante :

$$TVR = TVR(PSI) * 70,305 - P \text{ (corrigée)}$$

Les valeurs de la tension de vapeur corrigée(P) sont illustrées en (annexe 3 (figure 2)).

Tableau 18 : La tension de vapeur des trois échantillons

Produits	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
TVR (g/cm^2)	655	719	371

➤ *Commentaires :*

La TVR d'une essence est comprise, selon les pays et les saisons, entre 450g/cm² et 1000g/cm², et le maximum du condensat est de 850 g/cm². Ce tableau nous montre que les trois prises d'essai sont conformes aux normes. On remarque que la valeur de la TVR correspondante au condensat est deux fois plus petite que celle des deux carburants, cela confirme bien que le condensat ne s'évapore pas rapidement contrairement aux deux essences automobiles.

IV.4.3. Le point d'aniline

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 19

Tableau 19 : Points d'aniline des trois échantillons

Echantillon	Point d'aniline (°C)	
	Les valeurs des essais	La valeur moyenne des essais
Essence sans plomb	69	68,90
	68,8	
Essence super	74,9	75,05
	75,2	
Condensat	93,8	92,85
	91,9	

➤ *Commentaires :*

Les résultats obtenus sont conformes aux normes. On voit bien que le point d'aniline pour le supercarburant est inférieur à celui du sans plomb. Donc, on peut conclure que le supercarburant se caractérise par sa forte teneur en aromatiques, par rapport au sans plomb, tandis que le condensat a une valeur supérieure à 80°C, ceci spécifie que ce dernier est riche en paraffines.

IV.4.4. Indices de réfraction (ASTM D1218)

Tableau. 20. L'indice de réfraction des trois échantillons.

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
Indice de réfraction n	1,4149	1,4167	1,4061

➤ *Commentaires :*

Pour les hydrocarbures, l'indice de réfraction varie entre 1,35 et 1,60. Les valeurs obtenues dans le tableau ci-dessus montrent qu'elles rentrent bien dans les normes.

Le calcul de l'indice de réfraction nous permet d'appliquer la méthode ndm, la variation de la mesure est liée à la structure chimique du carburant.

IV.4 .5 La distillation ASTM (ASTM D 86)

La distillation est effectuée sur une prise d'essai de 100 ml suivant la norme ASTM D 86. Les volumes de distillats recueillis sont notés en fonction de la température d'ébullition. Le tableau 21 résume les résultats obtenus

Tableau 21 : Distillation ASTM des échantillons

Pourcentage en volume(%)	Température d'ébullition (°C)		
	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
PI	39	31	52
10	57	48	75
15	69	56	83
20	75	66	96
25	81	71	108
30	89	78	115
35	95	84	122
40	98	88	
45	103	93	
50	109	98	
55	114	103	
60	118	112	
65	123	119	
70	129	125	
75	136	132	
80	144	139	
85	152	146	
90	157	153	
PF	163	159	

A partir du tableau 21, on peut établir la courbe de distillation ASTM correspondant à ces trois échantillons.

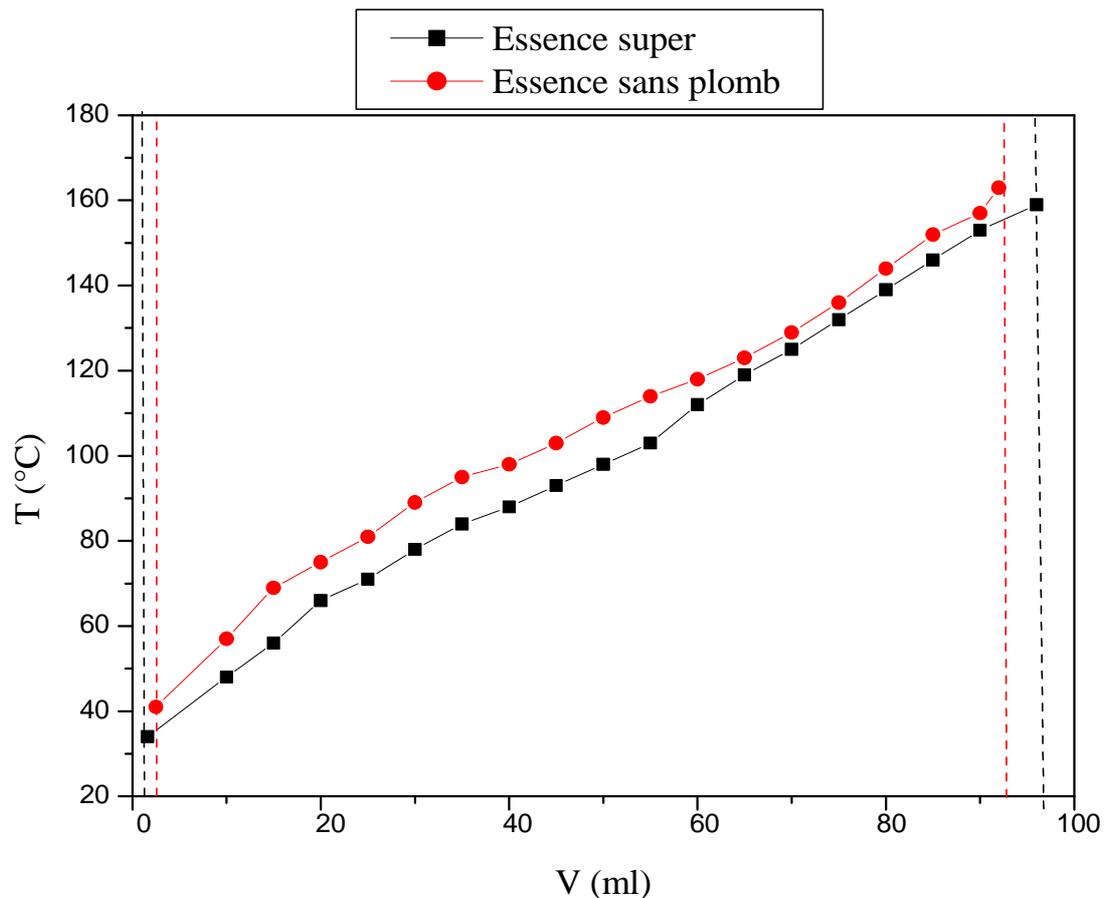


Figure. 25. Courbe ASTM pour les Trois échantillons.

➤ *Commentaires*

La distillation ASTM joue un rôle important dans le comportement de notre carburant, par la définition de quelques points importants de notre courbe ASTM. C'est-à-dire :

- PI : caractérise l'existence de fractions légères.
- Point à 10% distillés avant 70°C caractérise la facilité du démarrage à froid.
- Point à 50% distillés avant 140°C caractérise la souplesse dans les reprises, car ce point indique une bonne rapidité dans l'évaporation de l'essence.
- PF : distillés avant 195°C veut dire que le carburant ne contient pas trop de produits lourds néfastes au moteur et donne au moteur une grande longévité.

A partir de la courbe ASTM, on remarque qu'il ya une différence de température d'ébullition entre les deux essences : le super carburant et le sans plomb. On voit clairement que le point initial et le point 50% de l'essence sans plomb sont supérieurs à

ceux du super carburant. Donc ce dernier contient plus d'hydrocarbures légers que le sans plomb. En effet l'essence sans plomb possède des molécules plus lourdes puisque son point final de distillation est le plus élevé.

On constate aussi que le condensat contient des fractions d'hydrocarbures très lourdes car son point initial est très élevé. La distillation ASTM ne s'effectue pas aux hydrocarbures lourds.

Ce test nous confirme que nos deux carburants peuvent alimenter des moteurs sans danger.

Le bilan volumétrique de ces échantillons est donné dans le tableau 22

Tableau. 22. Le bilan volumétrique des trois échantillons.

Echantillons	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
Distillat (%)	93	90	38,5
Pertes (%)	2,5	1,6	3
Résidus (%)	4,5	2,4	58,5

La moindre perte et le résidu le plus faible de l'essence super peuvent s'expliquer par le fait qu'il a le point initial et le point final les plus petits.

IV.4.6. Détermination de la masse molaire moyenne des deux carburants automobiles

La masse molaire moyenne peut être déterminée de différentes manières, pour notre cas, on a choisis la méthode des abaques (méthode graphique).

➤ Méthode des abaques

Connaissant le facteur de caractérisation **Kuop** et la température moyenne pondérée **T_{mav}**, la méthode utilise la courbe iso-propriété ci-jointe en (annexe 2 (figure 1.23)). La température moyenne pondérée de chaque échantillon peut être déterminée de la manière suivante:

Tout d'abord, la pente **S** et la température moyenne volumique **T_v** sont calculées à partir des températures d'ébullition à **10, 50, 60, 70, 90 % de distillat**.

$$\text{Pente } S = \frac{T_{70} - T_{10}}{60} = ^\circ\text{C} / \% \quad \dots\dots\dots (4.1)$$

Température Moyenne Volumique: $T_v = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4}$	(4.2)
--	-------

Les valeurs trouvées sont alors portées sur la courbe en (annexe 2 (figure 1.27)), pour déterminer la température moyenne pondérée **T_{mav}**. Ensuite, en portant sur la courbe en (annexe 2 (figure 1.28)), **T_{mav}** et **K_{uop}**, nous pouvons obtenir la masse molaire moyenne **M** de l'échantillon.

Le tableau 23 regroupe les résultats obtenus par cette méthode.

Tableau 23 : Masse moléculaire moyenne des deux carburants

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super
T ₁₀	57	48
T ₅₀	109	98
T ₇₀	129	125
T ₉₀	157	153
S (°C/%)	1,20	1,28
T _v (°C)	108	99,25
T _{mav} (°C)	95	84,25
M (g/mole)	101	92

➤ *Commentaires*

L'essence super ayant la densité et la T_{mav} les plus faibles a aussi la masse molaire moyenne plus faible, car il contient plus d'hydrocarbures légers que l'essence sans plomb.

IV.4.7. Détermination du facteur de caractérisation Kuop

Ce facteur Kuop donne une information sur la nature chimique d'un hydrocarbure

- K_{uop} = 13 correspond aux hydrocarbures paraffiniques normaux et iso ;
- K_{uop} = 12 : hydrocarbures mixtes où le cycle est la chaîne sont équivalents ;
- K_{uop} = 11 : hydrocarbures naphténiques purs ou aromatiques légèrement substitués ;
- K_{uop} = 10 : hydrocarbures aromatiques purs.

Il peut être déterminé par abaque utilisant l'annexe. Comme on peut le déterminer à partir de la relation suivante :

$$K_{UOP} = [T_b]^{1/3} / SpGr_{60/60} \dots\dots\dots(4.3)$$

Où T est la température d'ébullition exprimée en °R.

A noter que °R (degré Rankine) = 1,8 x (°C) + 491,7

Avec les deux prises d'essais correspondants au deux carburants nous avons obtenu les résultats résumés dans le tableau 24.

Tableau 24 : Facteur de caractérisation des deux carburants

Echantillons	Essence sans plomb	Essence super
T _{max} (°R)	662,7	643,35
Kuop	11,86	11,78

➤ *Commentaires*

D'après ces résultats, on peut conclure que nos deux carburants sont constitués d'hydrocarbures mixtes où les cycles et les chaînes sont équivalents.

IV.4.8. Le pourcentage de carbones aromatiques(C_A), naphthéniques(C_N) et paraffiniques (C_P)

En utilisant la méthode ndm, on peut avoir les différents pourcentages de carbones, et pour cela on procède d'abord par le calcul de V et W, à l'aide des relations intitulées dans le tableau 2

Tableau. 25. Les relations caractérisant V et W

n et d mesurés à 20°C	
$V = 2,51(n-1,4750) - (d-0,8510)$ $W = (d-0,8510) - 1,11(n-1,4750)$	
V>0	$\%C_A = 430 V + 3660/M$ $R_A = 0.44 + 0.055 MV$
V<0	$\%C_A = 670 V + 3660/M$ $R_A = 0.44 + 0.080MV$
W>0	$\%C_R = 820 W - 3*S + 10000/M$ $R_T = 1.33 + 0.146M (W - 0.005*S)$
W<0	$\%C_R = 1440W - 3*S + 10600/M$ $R_T = 1.33 + 0.180M (W - 0.005*S)$
$\%C_N = \%C_R - \%C_A$ $\%C_P = 100 - \%C_R$ $R_N = R_T + R_A$	

Avec:

n : l'indice de réfraction de l'échantillon

d : la densité de l'échantillon à 20°C

S : teneur en soufre, dans notre cas on n'a pas effectué le test de la détermination du soufre dans nos échantillons. On a pris à partir de la littérature une valeur de 0,18% pour le supercarburant et 0,15% pour le sans plomb.

$\%C_A$: pourcentage de carbone aromatique

$\%C_N$: pourcentage de carbone naphhténique

$\%C_P$: pourcentage de carbone paraffinique

$\%C_R$: pourcentage de la somme des carbones

R_A : nombre de cycle aromatique (insaturé)

R_N : nombre de cycle naphhténique (saturé)

R_T : nombre de cycle totaux

On obtient les résultats résumés dans le tableau 26

Tableau. 26. Le pourcentage des hydrocarbures paraffiniques, naphhténiques et aromatiques des échantillons.

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super
V	-0,0343	-0,02218
W	-0,0497	-0,0597
C_A %	13,25	21,80
C_R %	33,38	36,33
C_N %	20,13	14,53
C_P %	66,62	63,67
R_A	0,16	0,24
R_T	0,23	0,37
R_N	0,62	0,61

➤ *Commentaires*

Les résultats dans le tableau 26, obtenus par la méthode **ndm** nous ont permis de conclure que nos deux carburants sont de nature paraffinique. Tandis que les résultats obtenus par la CPG/SM nous confirment que ces deux carburants sont de natures aromatiques. La méthode **ndm** n'est pas précise.

IV.4.9. Détermination de la teneur en eau et sédiments (BSW), ASTM 4007-95

L'homogénéité de la prise d'échantillon doit être soigneusement vérifiée.

Tableau. 27. BSW des trois échantillons.

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	Condensat
BSW (%) Volume	0,005	0,005	TRACES

➤ *Commentaires*

La teneur en eau et sédiments est limitée entre 0,5 et 1,5%, les valeurs obtenues pour nos trois échantillons montrent qu'elles sont conformes à la norme.

IV.4.10. La recherche des sels ASTM 6470**Tableau. 28.** La teneur en sel des trois échantillons.

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	condensat
SALINITE (%) Poids	0,00083	0,00081	0,0015

➤ *Commentaires*

On voit bien, que le pourcentage en poids des deux carburants sont presque les mêmes, contrairement au condensat qui a un pourcentage en poids plus élevé.

IV.4.11. la couleur ASTM D.1500

La couleur est exprimée par un nombre algébrique. Plus cette valeur est faible, plus l'échantillon est coloré. Les résultats sont exprimés dans le tableau 29.

Tableau. 29. La couleur ASTM des trois échantillons.

Echantillon	Essence sans plomb	Essence super	condensat
COULEUR (Lux)	0.5	0.3	1.1

➤ *Commentaires*

Ce résultat nous permet de déduire que l'essence super contient plus d'impuretés que le sans plomb et le condensat, car il est plus coloré que ces deux derniers.

IV.4.12. Résumé d'analyse des différentes caractéristiques physico-chimiques effectuées dans notre étude

Chaque test effectué dans le laboratoire est significatif. Le tableau 30, résume les résultats obtenus pour l'ensemble des tests conventionnels effectués.

Les résultats obtenus au cours de ce travail, nous ont permis de dégager les points suivants :

- Une analyse approfondie des échantillons de type carburants provenant des stations de services, NAFTAL, et le condensat issu de pétrole brut provenant de l'unité de Sonatrach ; nous donne des éclaircissements sur nos deux carburants automobiles.
- Les propriétés physico-chimiques de deux carburants différent complètement et nous donne des renseignements sur leurs comportement l'ors de leurs utilisations.
- Ces méthodes prédictives sont aussi effectuées sur ces échantillons afin de déterminer leur nature et composition chimique.
- Les normes et spécifications concernant les carburants commercialisés sont respectées, donc nous pouvons dire que les conditions de raffinage sont correctes.

Tableau. 30. Résultats des propriétés physico-chimiques des échantillons.

Caractéristique	Essence sans plomb	Essence super	Condensat	Normes Algériennes
Densité à 20°C	0,7345	0,7315	0,7355	0,730-0,770
TVR (g/cm ²)	655	719	371	450 max 1000 max
Distillation (°C)				
PI	39	31	52	
10%	57	48	75	70 max
50%	109	98	/	140 max
90%	157	153	/	195max
PF	163	159	/	205 max
Distillat	93	90	38,5	
Résidu (ml)	4,5	2,4	58,5	
Perte (ml)	2,5	1,6	3	3 max
Indice de réfraction	1,4149	1,4167	1,4061	1,35-1,60
Point d'aniline	68,90	75,05	92,85	
BSW (% volume)	0,005	0,005	Traces	0,5-1,5 max
Recherche des sels (% poids)	0,00083	0,00081	0,0015	
Couleur (Lux)	0.5	0.3	1,1	2,5 max
% Paraffinique	66,62	70,77		
% Aromatique	13,25	25,17		
% Naphténique	20,13	04,56		
Masse Moléculaire	101	92		
K _{UOP}	11,86	11,78		

Conclusion générale

En conclusion, notre étude est une contribution pour une meilleure connaissance de la qualité de deux essences commerciales, automobiles de type super carburant et sans plomb ; et la fraction du condensat.

Cette étude consiste à comparer leurs propriétés qui sont liées à leurs compositions chimiques.

Cette dernière est déterminée par une méthode précise et plus détaillée renseignant sur les différentes fractions consécutives des deux essences et les diverses familles d'hydrocarbures qui les constituent.

Les premiers résultats de l'analyse par CPG/SM ont montré que les fractions les plus dominantes dans les deux essences sont les fractions C₈ ou le taux des aromatiques est plus élevé que les paraffines et les naphènes, tandis que pour le condensat, la famille des paraffines est la plus dominante.

De même, la composition détaillée a montré une plus forte teneur en aromatiques dans l'essence super que dans le sans plomb.

La présence des aromatiques permet d'avoir des indices d'octanes plus élevés, qui ont été remplacés dans le sans plomb par des antidétonants de type oxygénés.

Les résultats de CPG/SM, ont confirmé les résultats obtenus à partir des essais de la distillation ASTM.

Les résultats de la CPG/SM pour la coupe du condensat, ont montré aussi que cet échantillon est riche en hydrocarbures ; contient toutes les familles hydrocarbures qui se trouvent dans nos deux carburants, excepté celle des oléfines, sa teneur en paraffines est la plus dominante.

De ce fait, on peut conclure qu'à partir du condensat, on peut extraire nos deux carburants automobiles mais en faibles quantités, vu le résultat obtenu de la distillation ASTM.

La présence des fractions légères déterminées par la CPG/MS dans les deux essences leur procure l'effet de l'explosion dans le moteur et cette caractéristique est exprimée par la TVR.

On peut conclure, que le supercarburant représente des indices d'octanes plus élevés que le sans plomb, qui est une qualité favorable pour le moteur, mais la présence des additifs en plomb ont des conséquences néfastes sur l'environnement.

Des préoccupations écologiques, et le nouveau parc automobile ont encouragé à la suppression du plomb dans l'essence, en effet beaucoup de pays ont procédé à la suppression du super carburant et établir de nouvelles technologies de raffinage à fin d'améliorer et d'augmenter les indices d'octanes du sans plomb, pour avoir un bon rendement des moteurs d'une part, et préserver l'environnement d'autre part.

Bibliographie

- [1] A.GIRAND, 'géopolitique du pétrole et du gaz', édition Technip, 1987.
- [2] J.C.GUIBET, 'Carburants liquides, caractéristiques et principes généraux', technique d'ingénieur. be8543, 10/04/2011.
- [3] J.C.GUIBET, 'Carburants et moteurs technologie-énergie environnement', Tom 1, 1997.
- [4] J.DELON, 'Approche de la toxicologie des garages', Comite d'Hygiène Industrielle, 1986.
- [5] C.PILORET, B.DANANCHE, D.LUCE, J.FEVOTTE, 'Eléments techniques sur l'exposition professionnelle aux carburants et solvants pétroliers', 21 p. Institut de veille sanitaire – Saint-Maurice (Fra), Umrestte – Lyon, 2007.
- [6] J.C.GUIBET, 'Essences et carburants pour moteurs à allumage commandé', technique d'ingénieur, b8544. 10/04/2011.
- [7] Book of ASTM, standard (part17) Decembre, 1968.
- [8] P.WUITTHIER, 'Le pétrole, raffinage et génie chimique', édition Technip Paris, 1972.
- [9] J.WEISSMANN, 'Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne', édition Technip Paris, 1970.
- [10] V.PROSCORIACOV, A.DRABKINE, 'La chimie du pétrole et du gaz', édition MIR Moscou, 1983.
- [11] Rapport d'étude complète du brut du champ de Bir Rebaa Sud Ouest, BRSW1 CRD, Juin 1998.
- [12] N.SKANDER, 'Etude analytique du pétrole brut de Guellala', CRD Boumardes, 1995.
- [13] Y. BATIER, 'Dictionnaire du pétrole', édition SCM . p-69 Paris, 1980.
- [14] Y.BARBIER, 'Dictionnaire du pétrole', édition SCM 92081 collection ISBN 2-201133-19-3 Paris, 1980.

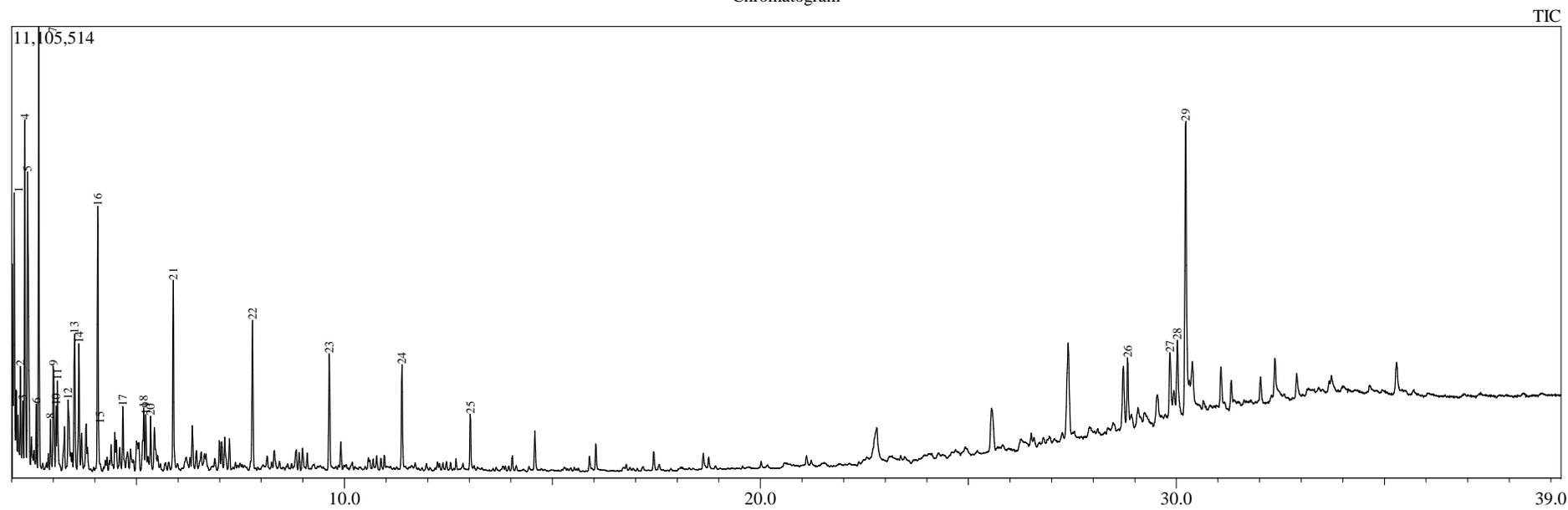
- [15] J.C.GUIBET, 'Caractéristiques des produits pétroliers', technique d'ingénieur 1997.
- [16] N.SKANDER, 'Evaluation des propriétés des pétroles bruts et des fractions pétrolières par méthodes d'analyses et par corrélations', Thèse doctorat en génie chimique, 2004.
- [17] Dictionnaire du Pétrole, édition SCM.p-69, Paris, 1985.
- [18] J.P WAUQUIER, 'Pétrole brut, produits pétroliers schéma de fabrication', édition Technip, 1994.
- [19] J.P. WAUQUIER, 'Le raffinage du pétrole', édition Technip, 1998.
- [20] Article ONS automobile, le Parc Automobile Algérien, 8/1/2012.
- [21] R.KHALED, 'Journal LIBERTE, La Consommation d'essence sans plomb généralisée en 2013', Alger, le 24 Mai 2012.
- [22] K.CHAKIB, 'Journée mondiale d'étude sur le gasoil, ministre de l'énergie et des mines', Alger, le 7 juillet 2007.
- [23] Journée d'étude sur la médiatisation de l'essence sans plomb, Ministère de l'énergie et des mines et le Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement; le 23 mai 2012.
- [24] A. SASSI, 'Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne, moteurs à allumage commandé', technique d'ingénieur, bm2508, 10/7/2011.
- [25] J.TRAPY, 'Moteur à allumage commandé', technique d'ingénieur bm2540, 10/10/2000.
- [26] J.TRANCHANT, 'Chromatographie en phase gazeuse', technique de l'ingénieur, 1996.
- [27] D.R BROWNING, 'La chromatographie masson et cie', Université paris 6, 1971.
- [28] A.BERTHILLIER, 'La chromatographie et ses applications', Dunod.
- [29] R.SALGHI, 'Cours d'analyses physico-chimiques des denrées alimentaire II', GPEE 1ere. ENSA Agadir
www.ensa-agadir.ac.ma/gpee/download/chromatographie.Pdf
- [30] DOUGLAS A.SKOOG, 'principe d'analyse instrumental', 5ème édition, université de Bruxelles.
- [31] N.DEHOUCHE, 'établissement de nouvelles corrélations pour la prédiction des nombres d'octane des essences', Mémoire d'ingénierie, Université A.MIRA de Bejaia, 2006.

- [32] CYRIL COLAS, Thèse de doctorat, école polytechnique France, 2006.
- [33] JULIEN PAOLIN, 'Caractérisation des huiles essentielles par CPG / Ir, CPG/SM- (IE et IC) et RMN du carbone-13 de cistus albidus et de deux asteraceae endemiques de corse : eupatorium cannabinum supsp. Corsicum et doronicum corsicum', Thèse de doctorat université de corse pascal paoli France, 2005.
- [34] ANGELA PULGARRIN, 'Méthode pour la datation des hydrocarbures déversés dans l'environnement', Université de Sherbrooke.
- [35] ROBERT MARCHAI ET JEAN UMBER, Stage MAFPEN, Edith Antonot. Disponible sur internet:
www.Ac-nancy-metz.fr/enseigne/physique/CHIM/Chromato01.pdf
- [36] F.ROUESSAC et A.ROUESSAC, 'Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes', messon 2^{ème} édition, 303p, 1994.
- [37] SKOOG, WEST, HOLLER, 'Chromatographie', 7^{ème} édition, chapitre 28, P 685.
- [38] E. MATISOVA ET J. KRUPCfK, 'Quantitative Analysis of Hydrocarbons in Gasolines by Capillary gas-liquid Chromatography', Journal of chromatography, 303 1511163, 1984.
- [39] MASATOSHI ICHIKAWA, NAOMI NONAKA, MASAYA NOMURA, ICHIRO TAKADA ET SHIGERU ISHIMORI, 'Headspace gas chromatography analysis of uncombusted gasoline diluent in used gasoline engine oils', Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 32 233-24, 1995
- [40] F. SOLANO-SERENA1, R. MARCHAL1 ET J.P.VANDECASTEELE, 'Biodégradabilité de l'essence dans l'environnement : de l'évaluation globale au cas des hydrocarbures récalcitrants', Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Institut français du pétrole, Vol. 56, No. 5, pp. 479-498, 2001.
- [41] N. RÉ- POPPI A, F.F.P. ALMEIDA A, C.A.L. CARDOSO B, J.L. RAPOSO JR. A, L.H. VIANA A, T.Q. SILVA A, J.L.C. SOUZA A, V.S. FERREIRA, 'Screening analysis of type C Brazilian gasoline by gas chromatography – Flame Ionization detector', Elsevier p 418-423, 2008.

Résumé- Dans ce mémoire, les propriétés physico-chimiques des carburants automobiles : essence super et sans plomb, sont analysées. La fraction du condensat, issue de pétrole brut, a été aussi testée. L'analyse par CPG/SM permet, l'identification et la classification, par famille chimique, des composants des échantillons. Les résultats obtenus montrent que les deux carburants sont de nature aromatique. L'essence sans plomb contient aussi un taux élevé en hydrocarbures oxygénés permettant l'amélioration de l'indice d'octane. Les résultats des analyses physico-chimiques obtenus, par la CPG/SM, montrent que l'essence sans plomb présente de meilleures qualités que le super carburant. Avec l'essence sans plomb, c'est roulez moins cher, présentent des qualités supérieures pour le moteur et préserve mieux l'environnement : roulez proprement c'est roulez sans plomb.

Abstract- In this memory, physicochemical properties of the automobile fuels: super gasoline and without lead are analyzed. The fraction of the condensate, resulting from crude oil, was also tested. The analysis by GC/MS allows the identification and classification, by chemical family, of the components of the samples. The results obtained show that the two fuels are of aromatic nature. The unleaded gas contains also a high rate out of oxygenated hydrocarbons allowing the improvement of the octane number. The results of the physicochemical analyzes obtained, by the GC/MS, show that the unleaded gas has better qualities that the super fuel. With the unleaded gas, it east rolls less expensive, has higher qualities for the engine and preserves the environment best: roll it properly east roll unleaded.

Chromatogram



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.060	6399514	4.09	5536176	6.14	2-Undecene, 4,5-dimethyl-, [R*,S*-(Z)]-	57.10
2	2.212	2707000	1.73	2198940	2.44	Toluene	91.10
3	2.266	1841862	1.18	1422087	1.58	Heptane, 4-methyl-	43.10
4	2.316	12161611	7.77	8368714	9.28	Heptane, 2-methyl-	43.10
5	2.384	15065423	9.63	7146909	7.93	Heptane, 3-methyl-	43.10
6	2.592	1716234	1.10	1518444	1.68	Cyclohexane, 1,4-dimethyl-	97.10
7	2.652	14186522	9.07	10842523	12.03	Octane	43.05
8	2.934	1686593	1.08	1214538	1.35	Hexane, 2,3,4-trimethyl-	43.10
9	3.003	5042014	3.22	2499624	2.77	Octane, 2-cyclohexyl-	83.10
10	3.068	1969444	1.26	1474714	1.64	Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	111.15
11	3.102	3060464	1.96	2069504	2.30	Heptane, 2,5-dimethyl-	57.10
12	3.360	4076515	2.61	1635880	1.81	p-Xylene	91.10
13	3.513	7739505	4.95	3281782	3.64	Octane, 2-methyl-	43.10
14	3.618	5094081	3.26	3018209	3.35	Octane, 3-methyl-	57.05
15	3.789	1338951	0.86	843369	0.94	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	97.10
16	4.070	10668945	6.82	6384211	7.08	Nonane	43.10
17	4.674	2217721	1.42	1426598	1.58	Octane, 2,6-dimethyl-	57.10
18	5.176	1110735	0.71	991876	1.10	Nonane, 4-methyl-	57.10
19	5.225	1311148	0.84	1017016	1.13	Nonane, 2-methyl-	57.10
20	5.341	1662166	1.06	1219350	1.35	Nonane, 3-methyl-	57.10
21	5.884	7722445	4.94	4582603	5.08	Decane	57.10
22	7.790	6101593	3.90	3552610	3.94	Undecane	57.10
23	9.636	4963937	3.17	2771529	3.07	Dodecane	57.10
24	11.382	4324419	2.76	2479181	2.75	Tridecane	57.10
25	13.026	2436369	1.56	1330136	1.48	Tetradecane	57.10
26	28.827	3132546	2.00	1519331	1.69	Hexatriacontane	57.10
27	29.844	3699463	2.37	1410391	1.56	Stigmast-5-en-3-ol, oleate	396.30

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
28	30.023	4443772	2.84	1533940	1.70	Tetracosane	57.10
29	30.221	18540072	11.85	6875911	7.63	Stigmast-5-en-3-ol, oleate	396.35
		156421064	100.00	90166096	100.00		

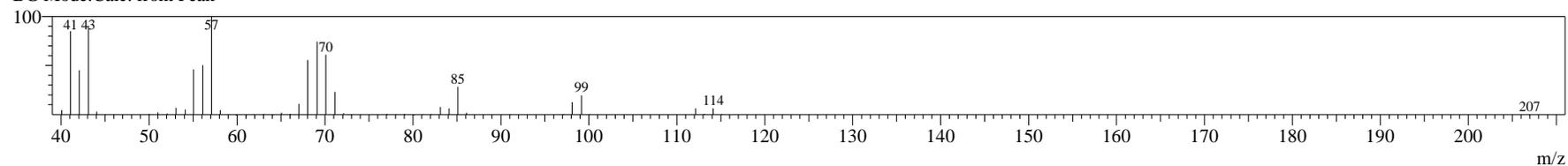
Spectrum

Line#:1 R.Time:2.1(Scan#:8)

MassPeaks:51

RawMode:Averaged 2.1-2.1(7-9) BasePeak:57(474386)

BG Mode:Calc. from Peak

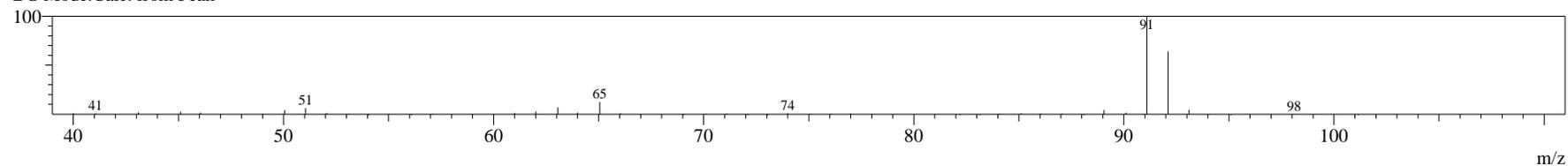


Line#:2 R.Time:2.2(Scan#:26)

MassPeaks:50

RawMode:Averaged 2.2-2.2(25-27) BasePeak:91(690093)

BG Mode:Calc. from Peak

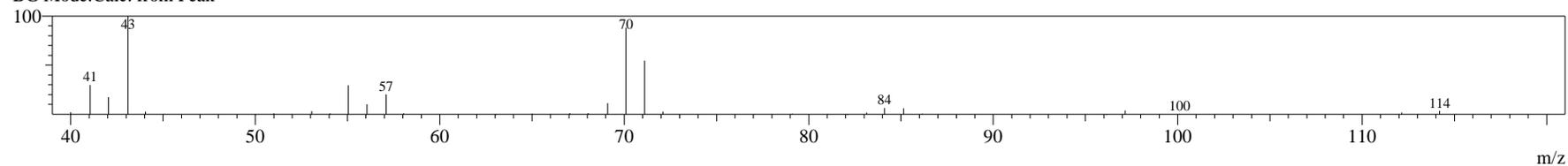


Line#:3 R.Time:2.3(Scan#:33)

MassPeaks:42

RawMode:Averaged 2.3-2.3(32-34) BasePeak:43(269402)

BG Mode:Calc. from Peak

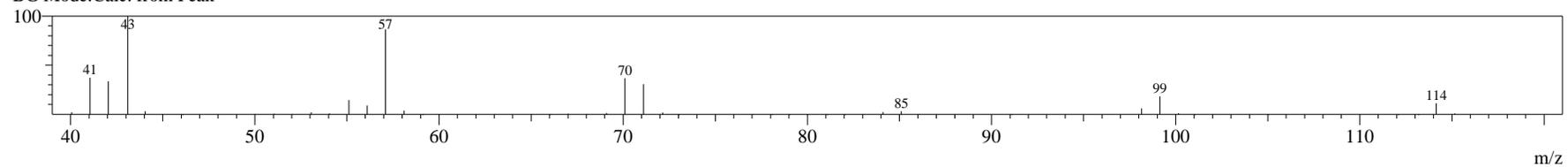


Line#:4 R.Time:2.3(Scan#:39)

MassPeaks:49

RawMode:Averaged 2.3-2.3(38-40) BasePeak:43(1576397)

BG Mode:Calc. from Peak

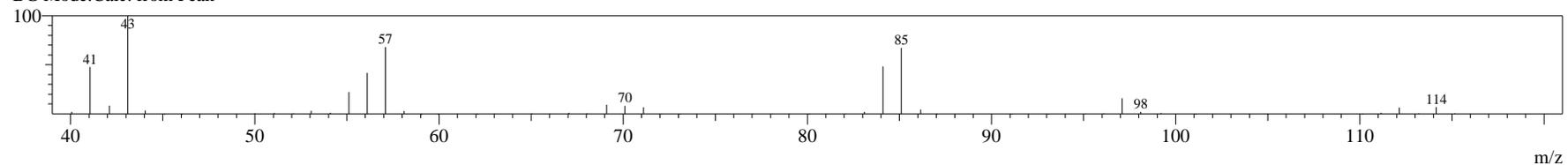


Line#:5 R.Time:2.4(Scan#:47)

MassPeaks:55

RawMode:Averaged 2.4-2.4(46-48) BasePeak:43(1123054)

BG Mode:Calc. from Peak

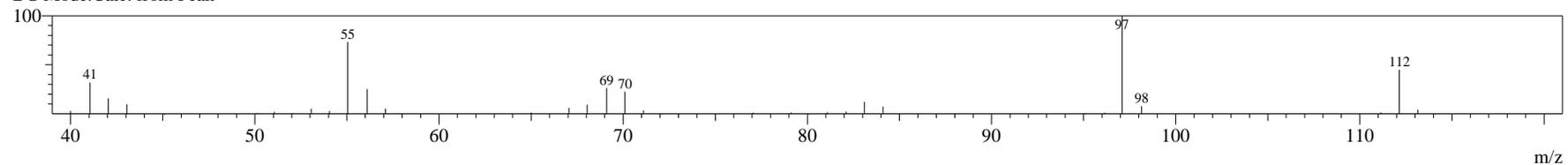


Line#:6 R.Time:2.6(Scan#:72)

MassPeaks:45

RawMode:Averaged 2.6-2.6(71-73) BasePeak:97(245324)

BG Mode:Calc. from Peak

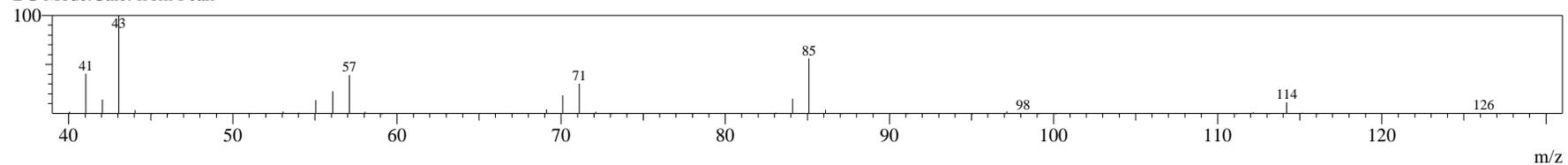


Line#:7 R.Time:2.6(Scan#:79)

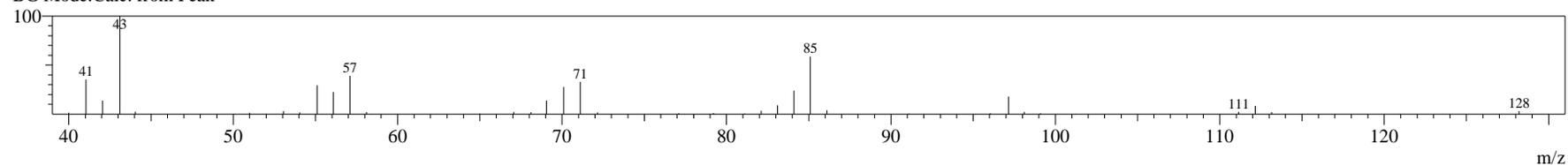
MassPeaks:53

RawMode:Averaged 2.6-2.7(78-80) BasePeak:43(2022752)

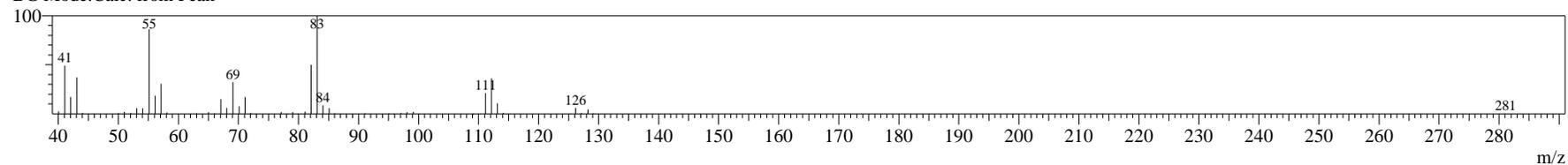
BG Mode:Calc. from Peak



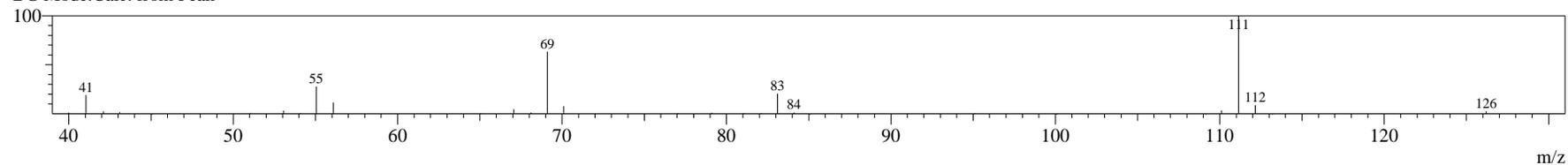
Line#:8 R.Time:2.9(Scan#:113)
MassPeaks:41
RawMode:Averaged 2.9-2.9(112-114) BasePeak:43(189534)
BG Mode:Calc. from Peak



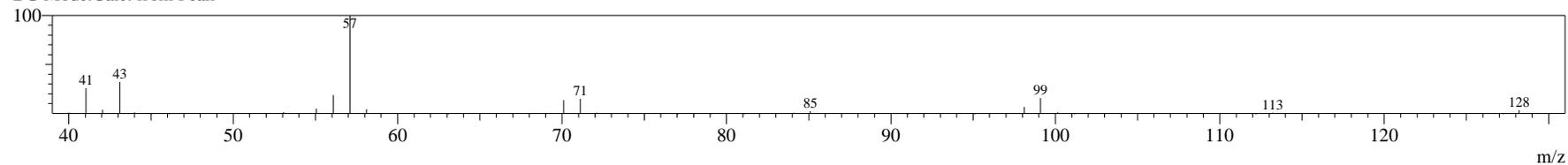
Line#:9 R.Time:3.0(Scan#:121)
MassPeaks:55
RawMode:Averaged 3.0-3.0(120-122) BasePeak:83(355454)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:10 R.Time:3.1(Scan#:129)
MassPeaks:41
RawMode:Averaged 3.1-3.1(128-130) BasePeak:111(291887)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:11 R.Time:3.1(Scan#:133)
MassPeaks:43
RawMode:Averaged 3.1-3.1(132-134) BasePeak:57(501287)
BG Mode:Calc. from Peak

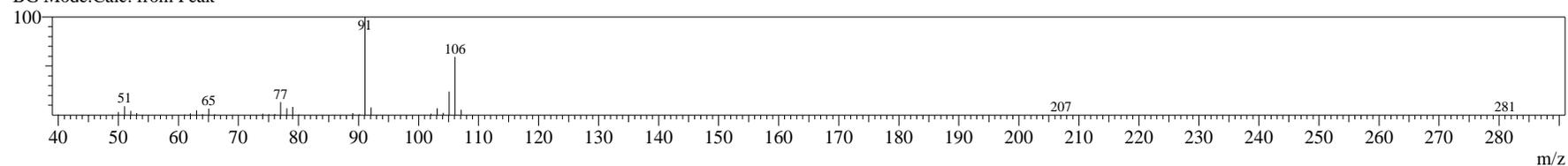


Line#:12 R.Time:3.4(Scan#:164)

MassPeaks:42

RawMode:Averaged 3.4-3.4(163-165) BasePeak:91(505412)

BG Mode:Calc. from Peak

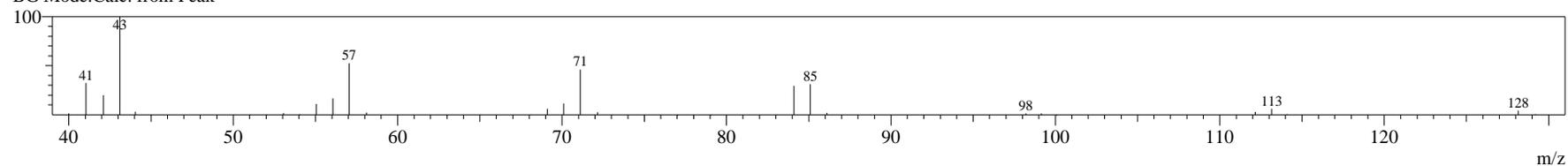


Line#:13 R.Time:3.5(Scan#:183)

MassPeaks:38

RawMode:Averaged 3.5-3.5(182-184) BasePeak:43(736177)

BG Mode:Calc. from Peak

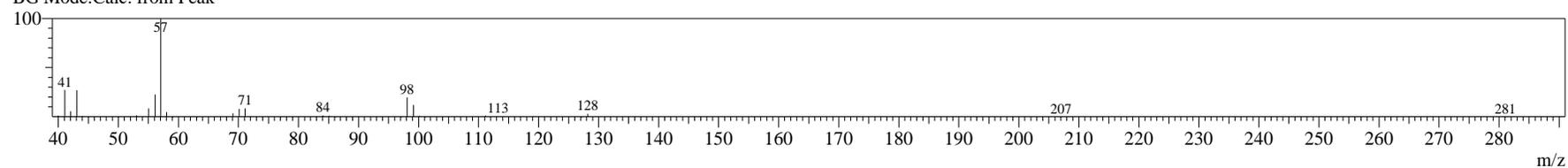


Line#:14 R.Time:3.6(Scan#:195)

MassPeaks:45

RawMode:Averaged 3.6-3.6(194-196) BasePeak:57(921584)

BG Mode:Calc. from Peak

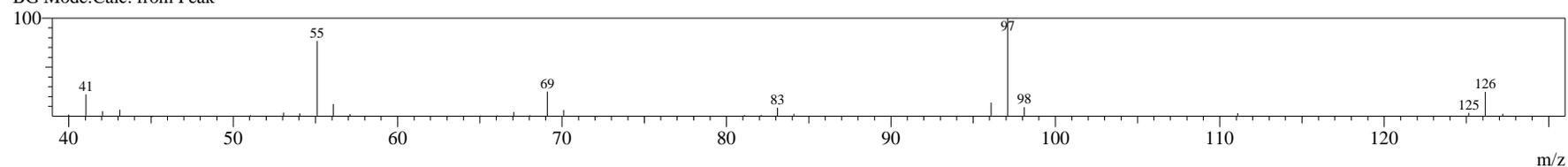


Line#:15 R.Time:3.8(Scan#:216)

MassPeaks:42

RawMode:Averaged 3.8-3.8(215-217) BasePeak:97(191106)

BG Mode:Calc. from Peak

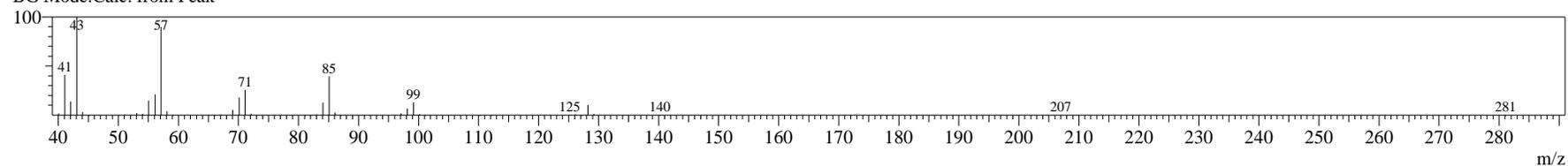


Line#:16 R.Time:4.1(Scan#:249)

MassPeaks:52

RawMode:Averaged 4.1-4.1(248-250) BasePeak:43(1200182)

BG Mode:Calc. from Peak

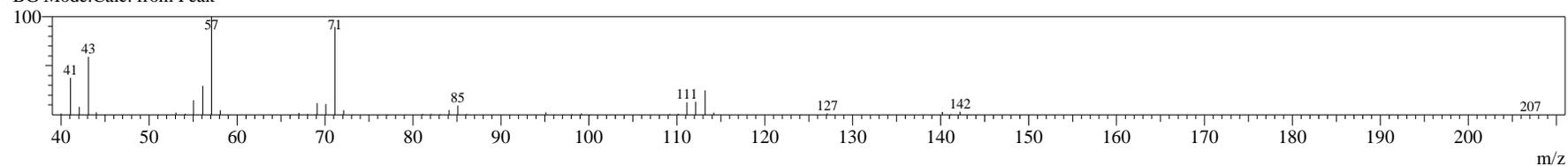


Line#:17 R.Time:4.7(Scan#:322)

MassPeaks:50

RawMode:Averaged 4.7-4.7(321-323) BasePeak:57(253928)

BG Mode:Calc. from Peak

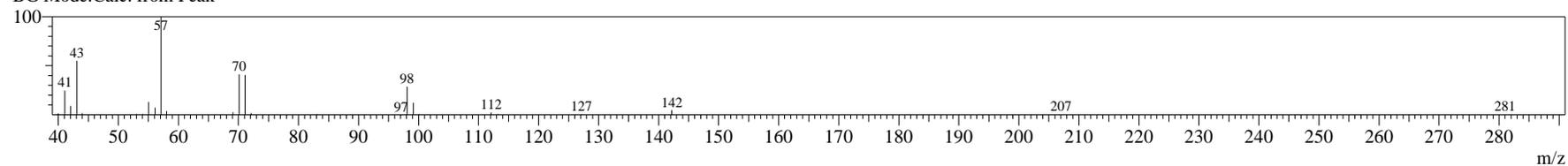


Line#:18 R.Time:5.2(Scan#:382)

MassPeaks:35

RawMode:Averaged 5.2-5.2(381-383) BasePeak:57(225221)

BG Mode:Calc. from Peak

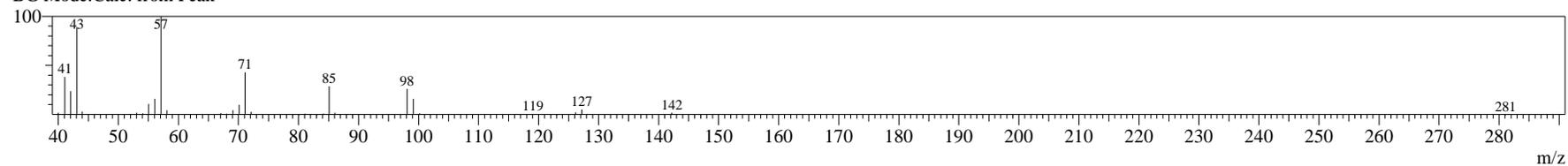


Line#:19 R.Time:5.2(Scan#:388)

MassPeaks:44

RawMode:Averaged 5.2-5.2(387-389) BasePeak:57(169127)

BG Mode:Calc. from Peak

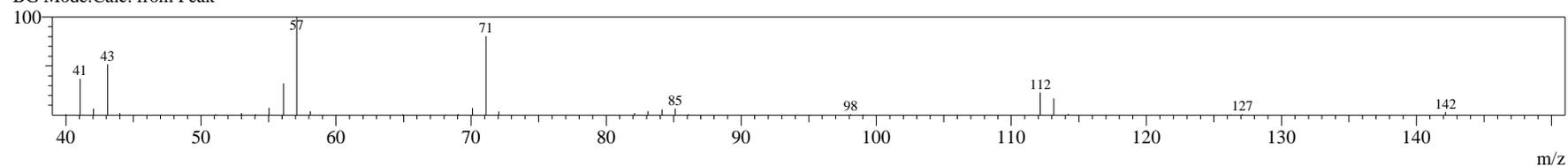


Line#:20 R.Time:5.3(Scan#:402)

MassPeaks:38

RawMode:Averaged 5.3-5.4(401-403) BasePeak:57(201552)

BG Mode:Calc. from Peak

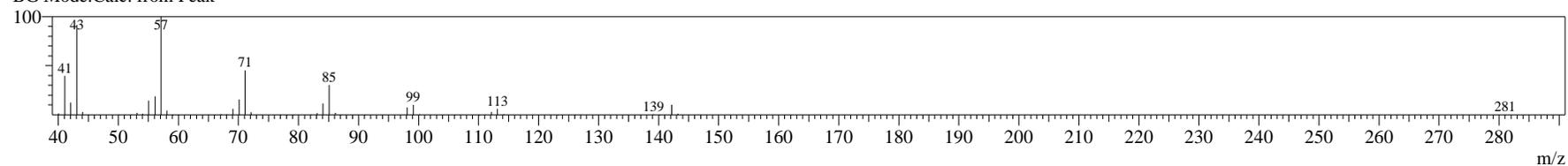


Line#:21 R.Time:5.9(Scan#:467)

MassPeaks:53

RawMode:Averaged 5.9-5.9(466-468) BasePeak:57(846966)

BG Mode:Calc. from Peak

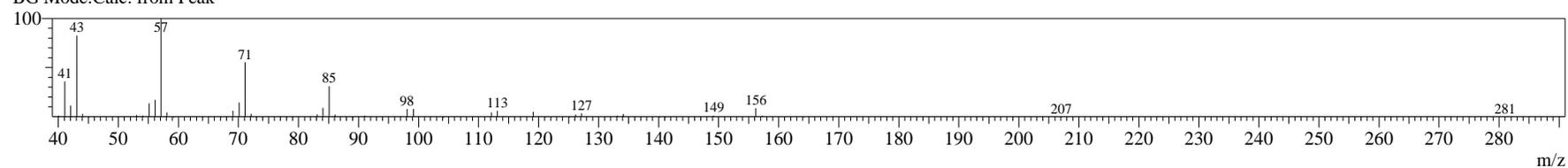


Line#:22 R.Time:7.8(Scan#:696)

MassPeaks:74

RawMode:Averaged 7.8-7.8(695-697) BasePeak:57(665444)

BG Mode:Calc. from Peak

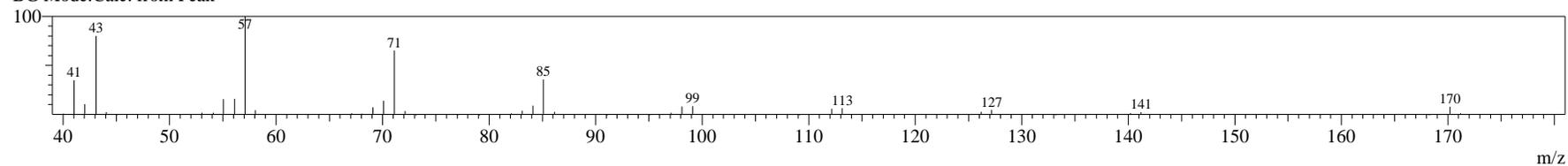


Line#:23 R.Time:9.6(Scan#:917)

MassPeaks:56

RawMode:Averaged 9.6-9.6(916-918) BasePeak:57(513524)

BG Mode:Calc. from Peak

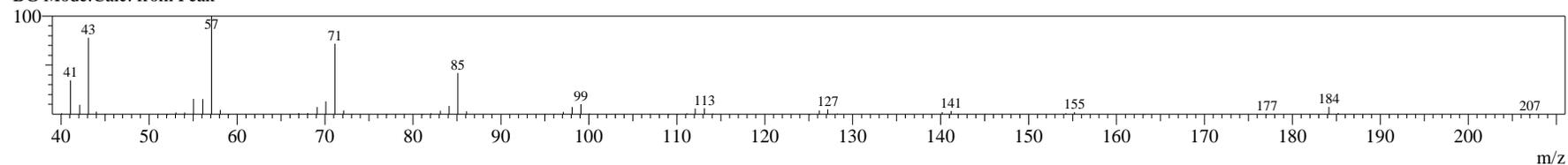


Line#:24 R.Time:11.4(Scan#:1127)

MassPeaks:63

RawMode:Averaged 11.4-11.4(1126-1128) BasePeak:57(438035)

BG Mode:Calc. from Peak

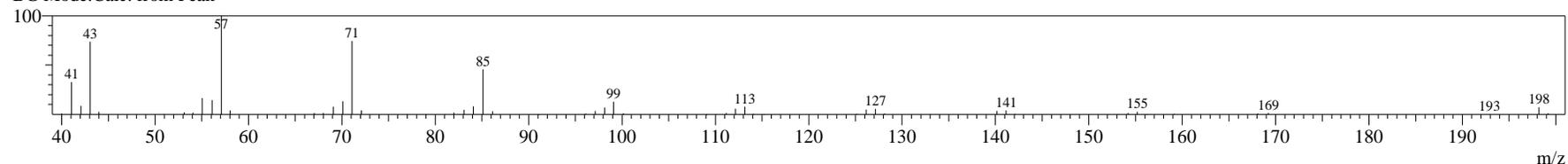


Line#:25 R.Time:13.0(Scan#:1324)

MassPeaks:58

RawMode:Averaged 13.0-13.0(1323-1325) BasePeak:57(233012)

BG Mode:Calc. from Peak

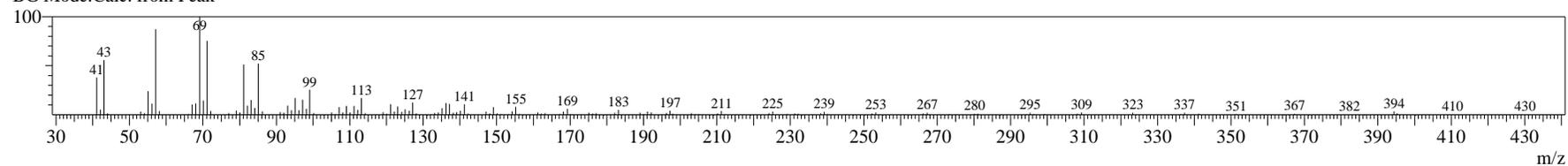


Line#:26 R.Time:27.4(Scan#:3049)

MassPeaks:247

RawMode:Averaged 27.4-27.4(3048-3050) BasePeak:69(205185)

BG Mode:Calc. from Peak

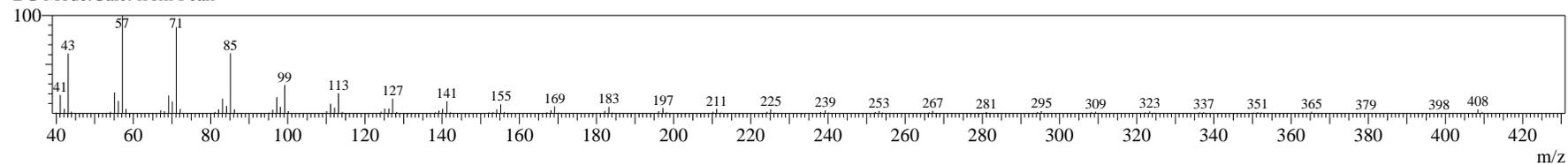


Line#:27 R.Time:28.8(Scan#:3220)

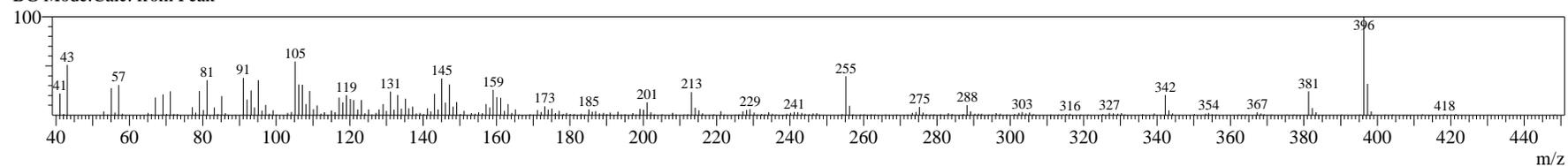
MassPeaks:201

RawMode:Averaged 28.8-28.8(3219-3221) BasePeak:57(188602)

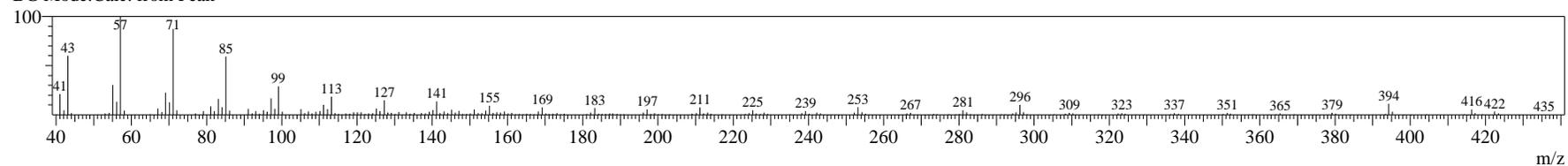
BG Mode:Calc. from Peak



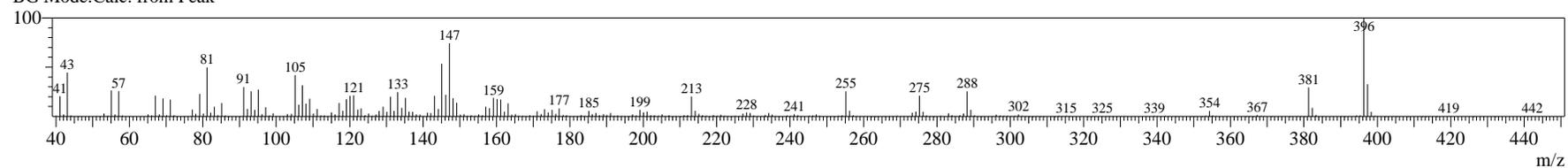
Line#:28 R.Time:29.8(Scan#:3342)
MassPeaks:279
RawMode:Averaged 29.8-29.9(3341-3343) BasePeak:396(75310)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:29 R.Time:30.0(Scan#:3364)
MassPeaks:276
RawMode:Averaged 30.0-30.0(3363-3365) BasePeak:57(140863)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:30 R.Time:30.2(Scan#:3388)
MassPeaks:321
RawMode:Averaged 30.2-30.2(3387-3389) BasePeak:396(397133)
BG Mode:Calc. from Peak



PRESSION DE CORRECTION DUE A LA TEMPERATURE DE LA CHAMBRE A AIR

T°C Ch à air	P. de Corr.	T°C Ch à air	P. de Corr.	T°C Ch à air	P. de Corr.	T°C Ch à air	P. de Corr.
0	0,2050	9	0,1610	18	0,1160	27	0,0670
0,5	0,2020	9,5	0,1580	18,5	0,1130	27,5	0,0640
1	0,2000	10	0,1560	19	0,1110	28	0,0610
1,5	0,1980	10,5	0,1530	19,5	0,1080	28,5	0,0580
2	0,1950	11	0,1510	20	0,1060	29	0,0560
2,5	0,1930	11,5	0,1480	20,5	0,1030	29,5	0,0530
3	0,1900	12	0,1460	21	0,1010	30	0,0500
3,5	0,1880	12,5	0,1430	21,5	0,0980	30,5	0,0470
4	0,1850	13	0,1410	22	0,0950	31	0,0440
4,5	0,1830	13,5	0,1380	22,5	0,0930	31,5	0,0410
5	0,1800	14	0,1360	23	0,0900	32	0,0380
5,5	0,1780	14,5	0,1330	23,5	0,0870	32,5	0,0350
6	0,1750	15	0,1310	24	0,0840	33	0,0320
6,5	0,1730	15,5	0,1280	24,5	0,0810	33,5	0,0290
7	0,1700	16	0,1260	25	0,0780	34	0,0260
7,5	0,1680	16,5	0,1230	25,5	0,0750	34,5	0,0230
8	0,1650	17	0,1210	26	0,0730	35	0,0200
8,5	0,1630	17,5	0,1180	26,5	0,0700	35,5	0,0170

TABLE DE CORRECTION DU PSI EN KG/CM²

P en Kg/CM² = Prèssion en PSI x 0,07031

PSI	Kg/CM ²	PSI	Kg/CM ²	PSI	Kg/CM ²	PSI	Kg/CM ²	PSI	Kg/CM ²	PSI	Kg/CM ²	PSI	Kg/CM ²
5	0,35155	8	0,56248	11	0,77341	14	0,98434	17	1,19527	20	1,4062	23	1,61713
5,1	0,358581	8,1	0,569511	11,1	0,780441	14,1	0,991371	17,1	1,202301	20,1	1,413231	23,1	1,624161
5,2	0,365612	8,2	0,576542	11,2	0,787472	14,2	0,998402	17,2	1,209332	20,2	1,420262	23,2	1,631192
5,3	0,372643	8,3	0,583573	11,3	0,794503	14,3	1,005433	17,3	1,216363	20,3	1,427293	23,3	1,638223
5,4	0,379674	8,4	0,590604	11,4	0,801534	14,4	1,012464	17,4	1,223394	20,4	1,434324	23,4	1,645254
5,5	0,386705	8,5	0,597635	11,5	0,808565	14,5	1,019495	17,5	1,230425	20,5	1,441355	23,5	1,652285
5,6	0,393736	8,6	0,604666	11,6	0,815596	14,6	1,026526	17,6	1,237456	20,6	1,448386	23,6	1,659316
5,7	0,400767	8,7	0,611697	11,7	0,822627	14,7	1,033557	17,7	1,244487	20,7	1,455417	23,7	1,666347
5,8	0,407798	8,8	0,618728	11,8	0,829658	14,8	1,040588	17,8	1,251518	20,8	1,462448	23,8	1,673378
5,9	0,414829	8,9	0,625759	11,9	0,836689	14,9	1,047619	17,9	1,258549	20,9	1,469479	23,9	1,680409
6	0,42186	9	0,63279	12	0,84372	15	1,05465	18	1,26558	21	1,47651	24	1,68744
6,1	0,428891	9,1	0,639821	12,1	0,850751	15,1	1,061681	18,1	1,272611	21,1	1,483541	24,1	1,694471
6,2	0,435922	9,2	0,646852	12,2	0,857782	15,2	1,068712	18,2	1,279642	21,2	1,490572	24,2	1,701502
6,3	0,442953	9,3	0,653883	12,3	0,864813	15,3	1,075743	18,3	1,286673	21,3	1,497603	24,3	1,708533
6,4	0,449984	9,4	0,660914	12,4	0,871844	15,4	1,082774	18,4	1,293704	21,4	1,504634	24,4	1,715564
6,5	0,457015	9,5	0,667945	12,5	0,878875	15,5	1,089805	18,5	1,300735	21,5	1,511665	24,5	1,722595
6,6	0,464046	9,6	0,674976	12,6	0,885906	15,6	1,096836	18,6	1,307766	21,6	1,518696	24,6	1,729626
6,7	0,471077	9,7	0,682007	12,7	0,892937	15,7	1,103867	18,7	1,314797	21,7	1,525727	24,7	1,736657
6,8	0,478108	9,8	0,689038	12,8	0,899968	15,8	1,110898	18,8	1,321828	21,8	1,532758	24,8	1,743688
6,9	0,485139	9,9	0,696069	12,9	0,906999	15,9	1,117929	18,9	1,328859	21,9	1,539789	24,9	1,750719
7	0,49217	10	0,7031	13	0,91403	16	1,12496	19	1,33589	22	1,54682	25	1,75775
7,1	0,499201	10,1	0,710131	13,1	0,921061	16,1	1,131991	19,1	1,342921	22,1	1,553851	25,1	1,764781
7,2	0,506232	10,2	0,717162	13,2	0,928092	16,2	1,139022	19,2	1,349952	22,2	1,560882	25,2	1,771812
7,3	0,513263	10,3	0,724193	13,3	0,935123	16,3	1,146053	19,3	1,356983	22,3	1,567913	25,3	1,778843
7,4	0,520294	10,4	0,731224	13,4	0,942154	16,4	1,153084	19,4	1,364014	22,4	1,574944	25,4	1,785874
7,5	0,527325	10,5	0,738255	13,5	0,949185	16,5	1,160115	19,5	1,371045	22,5	1,581975	25,5	1,792905
7,6	0,534356	10,6	0,745286	13,6	0,956216	16,6	1,167146	19,6	1,378076	22,6	1,589006	25,6	1,799936
7,7	0,541387	10,7	0,752317	13,7	0,963247	16,7	1,174177	19,7	1,385107	22,7	1,596037	25,7	1,806967
7,8	0,548418	10,8	0,759348	13,8	0,970278	16,8	1,181208	19,8	1,392138	22,8	1,603068	25,8	1,813998
7,9	0,555449	10,9	0,766379	13,9	0,977309	16,9	1,188239	19,9	1,399169	22,9	1,610099	25,9	1,821029
8	0,56248	11	0,77341	14	0,98434	17	1,19527	20	1,4062	23	1,61713	26	1,82806

$$\text{P.S.I.} \times 27,71 = \text{in. H}_2\text{O}$$

$$\text{P.S.I.} \times 2,036 = \text{in. Hg}$$

$$\text{P.S.I.} \times 703,1 = \text{mm / H}_2\text{O}$$

$$\text{P.S.I.} \times 51,75 = \text{mm / Hg}$$

$$\text{P.S.I.} \times 0,0703 = \text{kg / cm}^2$$

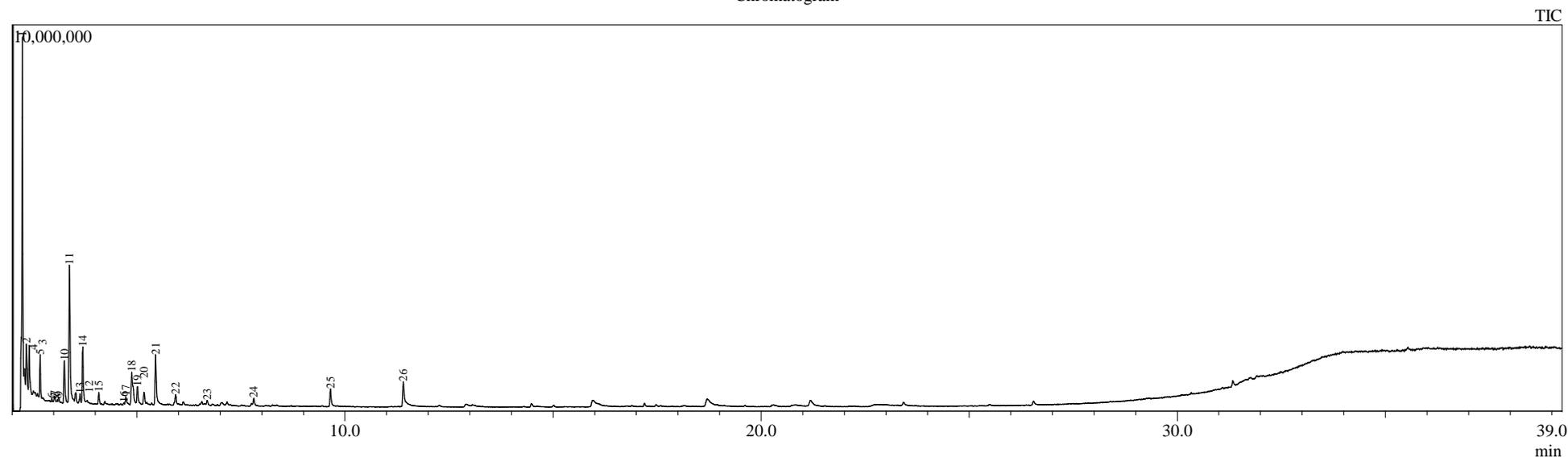
$$\text{P.S.I.} \times 0,0689 = \text{bar}$$

$$\text{P.S.I.} \times 68,95 = \text{mbar}$$

$$\text{P.S.I.} \times 6895 = \text{Pa}$$

$$\text{P.S.I.} \times 6,895 = \text{kPa}$$

Chromatogram



Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.248	17536800	32.76	9574851	36.62	Toluene	91.05
2	2.342	3140727	5.87	1578576	6.04	Heptane, 2-methyl-	43.05
3	2.409	3489509	6.52	1505126	5.76	Heptane, 5-ethyl-2,2,3-trimethyl-	43.10
4	2.511	1309004	2.45	284211	1.09	Heptane, 5-ethyl-2,2,3-trimethyl-	57.05
5	2.675	1944853	3.63	1141587	4.37	Octane	43.05
6	2.950	124820	0.23	89063	0.34	1-Heptanol, 2-propyl-	43.05
7	3.022	312549	0.58	151596	0.58	Octane, 2-cyclohexyl-	83.10
8	3.083	92345	0.17	67431	0.26	1,1'-Bicyclooctyl	111.10
9	3.119	208192	0.39	139000	0.53	Heptane, 2,5-dimethyl-	57.05
10	3.255	2110065	3.94	1097413	4.20	Ethylbenzene	91.05
11	3.377	7817035	14.60	3577756	13.68	Benzene, 1,3-dimethyl-	91.00
12	3.528	812401	1.52	269543	1.03	Octane, 4-methyl-	43.05
13	3.633	391667	0.73	234856	0.90	Octane, 3-methyl-	57.05
14	3.698	2586525	4.83	1435368	5.49	o-Xylene	91.05
15	4.085	498760	0.93	297488	1.14	Nonane	43.05
16	4.683	91428	0.17	53887	0.21	Nonane, 2,3-dimethyl-	71.05
17	4.735	494000	0.92	209233	0.80	Benzene, propyl-	91.00
18	4.875	2587823	4.83	830723	3.18	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	105.05
19	5.013	943713	1.76	446017	1.71	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	105.05
20	5.171	617756	1.15	290348	1.11	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	105.05
21	5.449	2815332	5.26	1281178	4.90	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	105.05
22	5.931	597960	1.12	257193	0.98	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	105.00
23	6.687	231781	0.43	113294	0.43	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	119.05
24	7.807	331467	0.62	170182	0.65	Spiro[3.5]nona-5,7-dien-1-one, 5,9,9-trimethyl-	119.05
25	9.651	972161	1.82	447120	1.71	Dodecane	57.05
26	11.401	1475636	2.76	604722	2.31	Tridecane	57.05

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
		53534309	100.00	26147762	100.00		

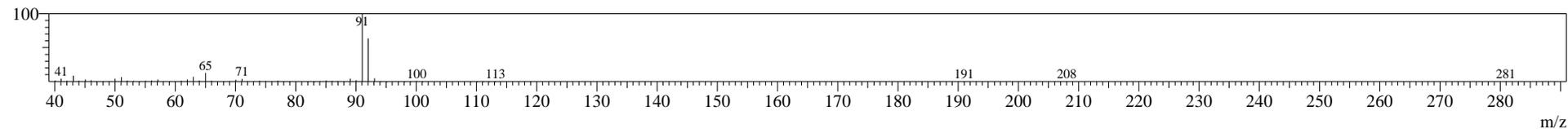
Spectrum

Line#:1 R.Time:2.3(Scan#:31)

MassPeaks:70

RawMode:Averaged 2.2-2.3(30-32) BasePeak:91(2626159)

BG Mode:Calc. from Peak

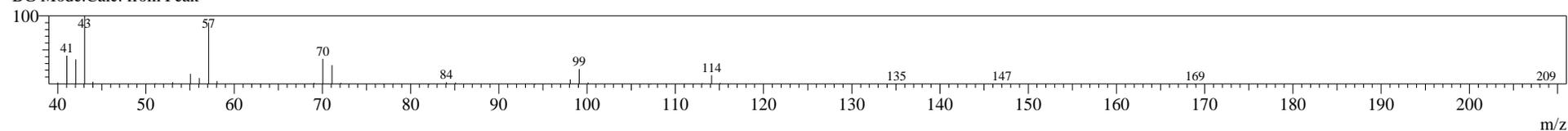


Line#:2 R.Time:2.3(Scan#:42)

MassPeaks:48

RawMode:Averaged 2.3-2.4(41-43) BasePeak:43(184653)

BG Mode:Calc. from Peak

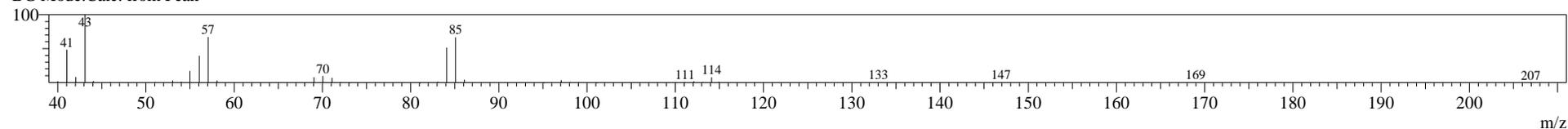


Line#:3 R.Time:2.4(Scan#:50)

MassPeaks:50

RawMode:Averaged 2.4-2.4(49-51) BasePeak:43(179656)

BG Mode:Calc. from Peak

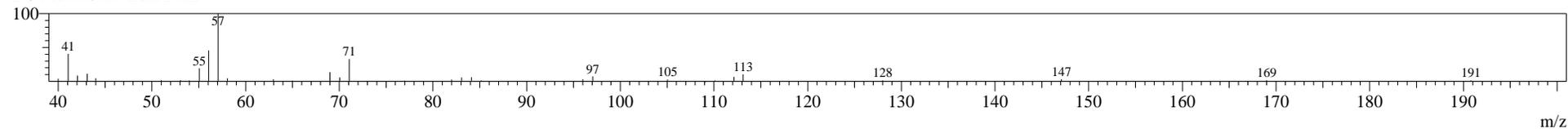


Line#:4 R.Time:2.5(Scan#:62)

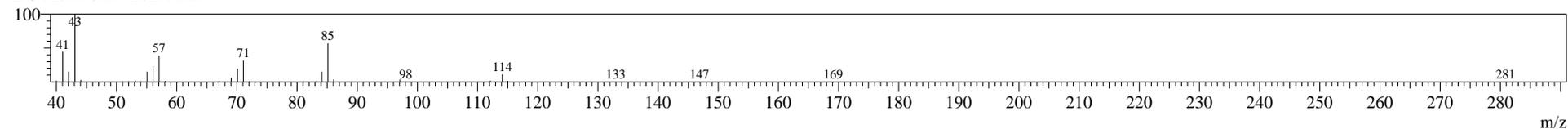
MassPeaks:43

RawMode:Averaged 2.5-2.5(61-63) BasePeak:57(23683)

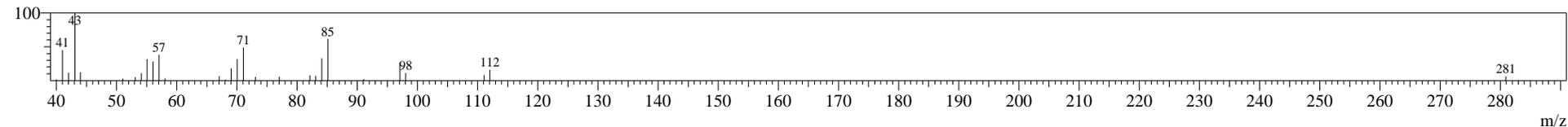
BG Mode:Calc. from Peak



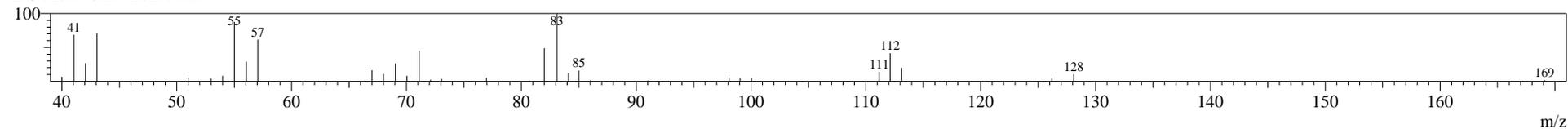
Line#:5 R.Time:2.7(Scan#:82)
MassPeaks:50
RawMode:Averaged 2.7-2.7(81-83) BasePeak:43(198733)
BG Mode:Calc. from Peak



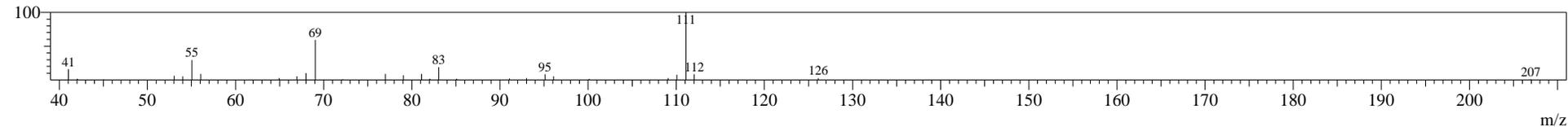
Line#:6 R.Time:3.0(Scan#:115)
MassPeaks:29
RawMode:Averaged 2.9-3.0(114-116) BasePeak:43(12572)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:7 R.Time:3.0(Scan#:124)
MassPeaks:34
RawMode:Averaged 3.0-3.0(123-125) BasePeak:83(17981)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:8 R.Time:3.1(Scan#:131)
MassPeaks:30
RawMode:Averaged 3.1-3.1(130-132) BasePeak:111(12998)
BG Mode:Calc. from Peak

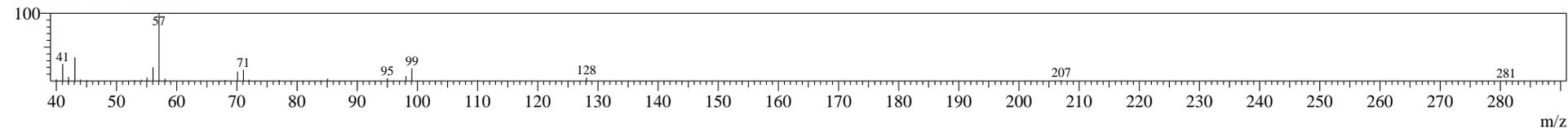


Line#:9 R.Time:3.1(Scan#:135)

MassPeaks:32

RawMode:Averaged 3.1-3.1(134-136) BasePeak:57(36139)

BG Mode:Calc. from Peak

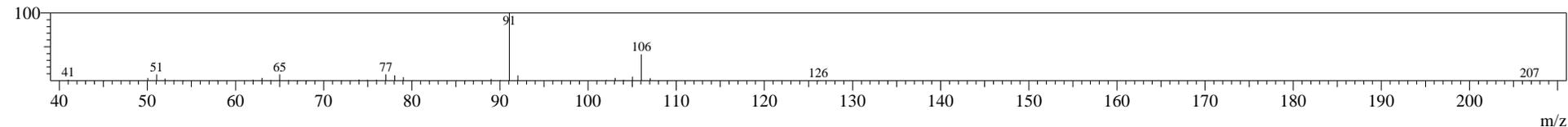


Line#:10 R.Time:3.3(Scan#:152)

MassPeaks:58

RawMode:Averaged 3.3-3.3(151-153) BasePeak:91(394490)

BG Mode:Calc. from Peak

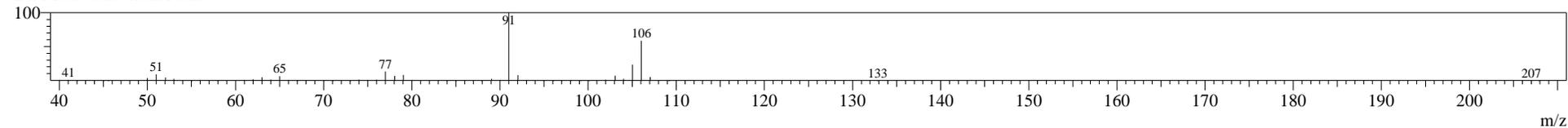


Line#:11 R.Time:3.4(Scan#:166)

MassPeaks:60

RawMode:Averaged 3.4-3.4(165-167) BasePeak:91(1079035)

BG Mode:Calc. from Peak

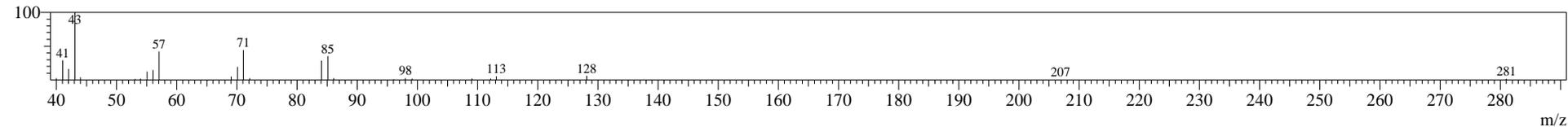


Line#:12 R.Time:3.5(Scan#:184)

MassPeaks:32

RawMode:Averaged 3.5-3.5(183-185) BasePeak:43(57365)

BG Mode:Calc. from Peak

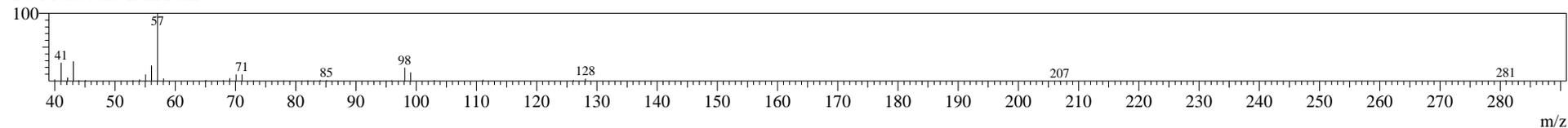


Line#:13 R.Time:3.6(Scan#:197)

MassPeaks:38

RawMode:Averaged 3.6-3.6(196-198) BasePeak:57(66382)

BG Mode:Calc. from Peak

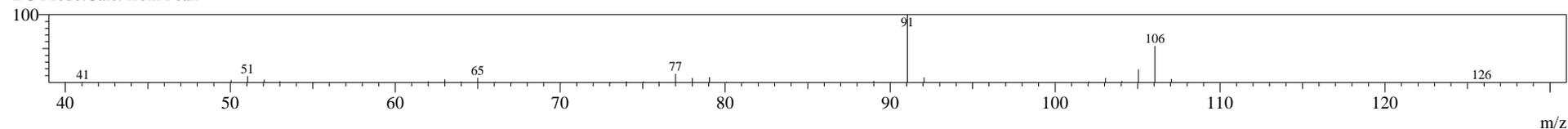


Line#:14 R.Time:3.7(Scan#:205)

MassPeaks:54

RawMode:Averaged 3.7-3.7(204-206) BasePeak:91(448754)

BG Mode:Calc. from Peak

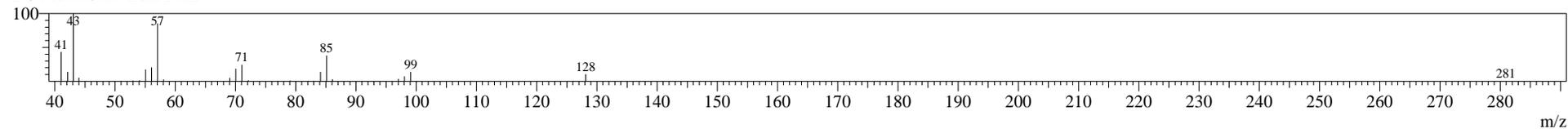


Line#:15 R.Time:4.1(Scan#:251)

MassPeaks:35

RawMode:Averaged 4.1-4.1(250-252) BasePeak:43(55775)

BG Mode:Calc. from Peak

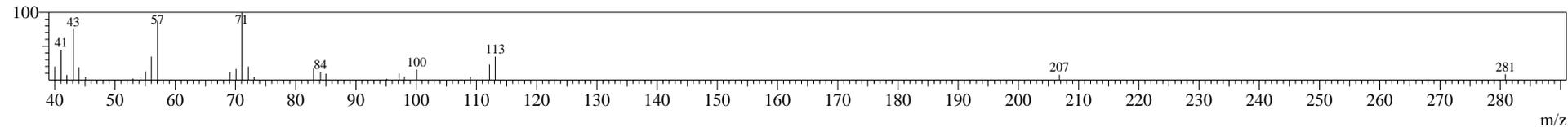


Line#:16 R.Time:4.7(Scan#:323)

MassPeaks:29

RawMode:Averaged 4.7-4.7(322-324) BasePeak:71(7483)

BG Mode:Calc. from Peak

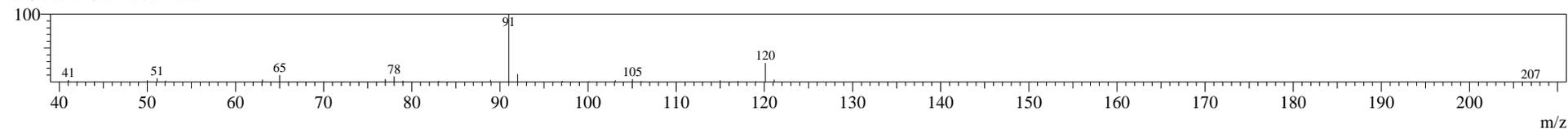


Line#:17 R.Time:4.7(Scan#:329)

MassPeaks:36

RawMode:Averaged 4.7-4.7(328-330) BasePeak:91(83717)

BG Mode:Calc. from Peak

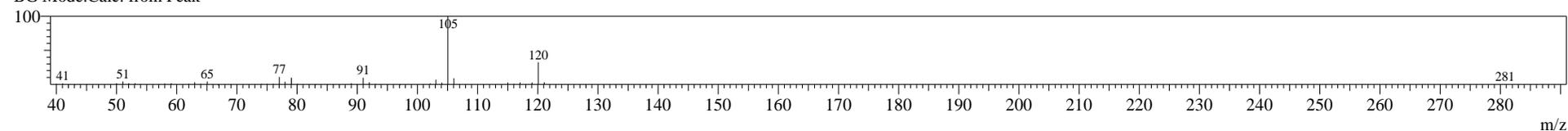


Line#:18 R.Time:4.9(Scan#:346)

MassPeaks:54

RawMode:Averaged 4.9-4.9(345-347) BasePeak:105(309217)

BG Mode:Calc. from Peak

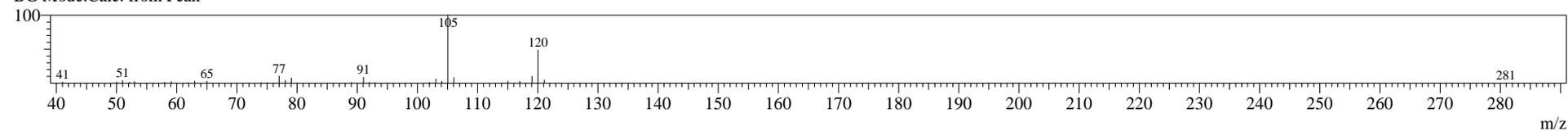


Line#:19 R.Time:5.0(Scan#:363)

MassPeaks:51

RawMode:Averaged 5.0-5.0(362-364) BasePeak:105(139079)

BG Mode:Calc. from Peak

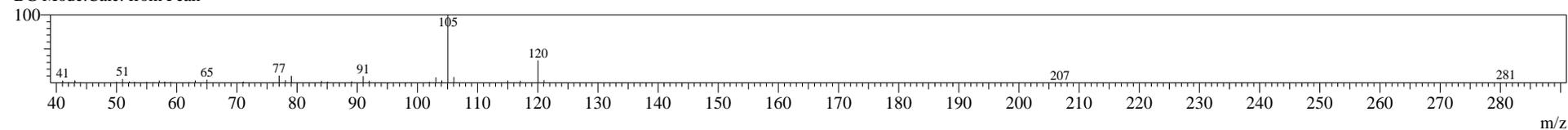


Line#:20 R.Time:5.2(Scan#:381)

MassPeaks:47

RawMode:Averaged 5.2-5.2(380-382) BasePeak:105(99711)

BG Mode:Calc. from Peak

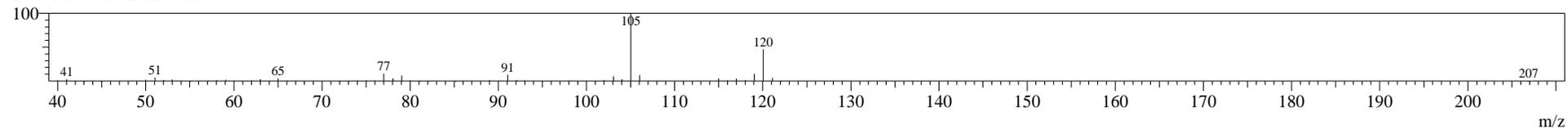


Line#:21 R.Time:5.5(Scan#:415)

MassPeaks:61

RawMode:Averaged 5.4-5.5(414-416) BasePeak:105(434167)

BG Mode:Calc. from Peak

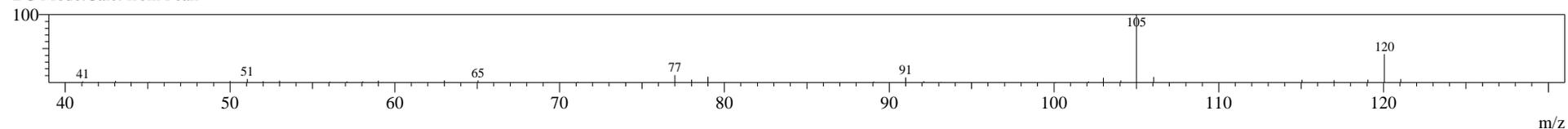


Line#:22 R.Time:5.9(Scan#:473)

MassPeaks:43

RawMode:Averaged 5.9-5.9(472-474) BasePeak:105(91441)

BG Mode:Calc. from Peak

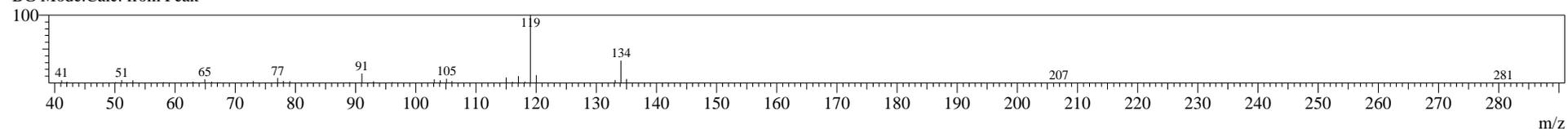


Line#:23 R.Time:6.7(Scan#:563)

MassPeaks:39

RawMode:Averaged 6.7-6.7(562-564) BasePeak:119(39184)

BG Mode:Calc. from Peak

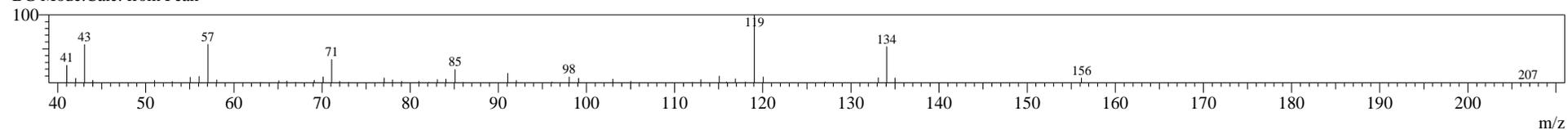


Line#:24 R.Time:7.8(Scan#:698)

MassPeaks:52

RawMode:Averaged 7.8-7.8(697-699) BasePeak:119(26738)

BG Mode:Calc. from Peak

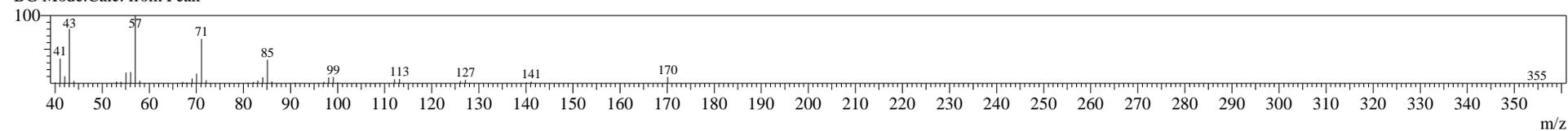


Line#:25 R.Time:9.7(Scan#:919)

MassPeaks:41

RawMode:Averaged 9.6-9.7(918-920) BasePeak:57(83279)

BG Mode:Calc. from Peak

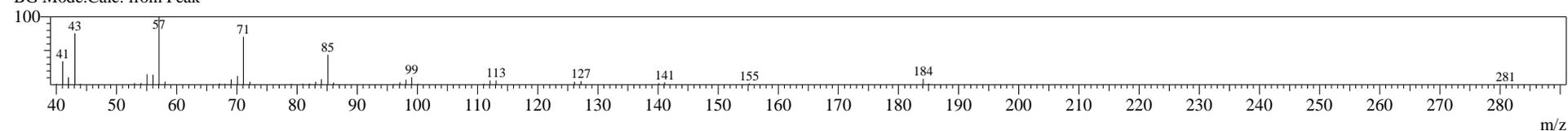


Line#:26 R.Time:11.4(Scan#:1129)

MassPeaks:45

RawMode:Averaged 11.4-11.4(1128-1130) BasePeak:57(111332)

BG Mode:Calc. from Peak

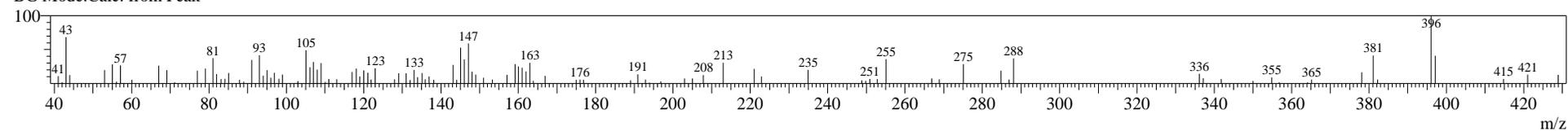


Line#:27 R.Time:31.3(Scan#:3521)

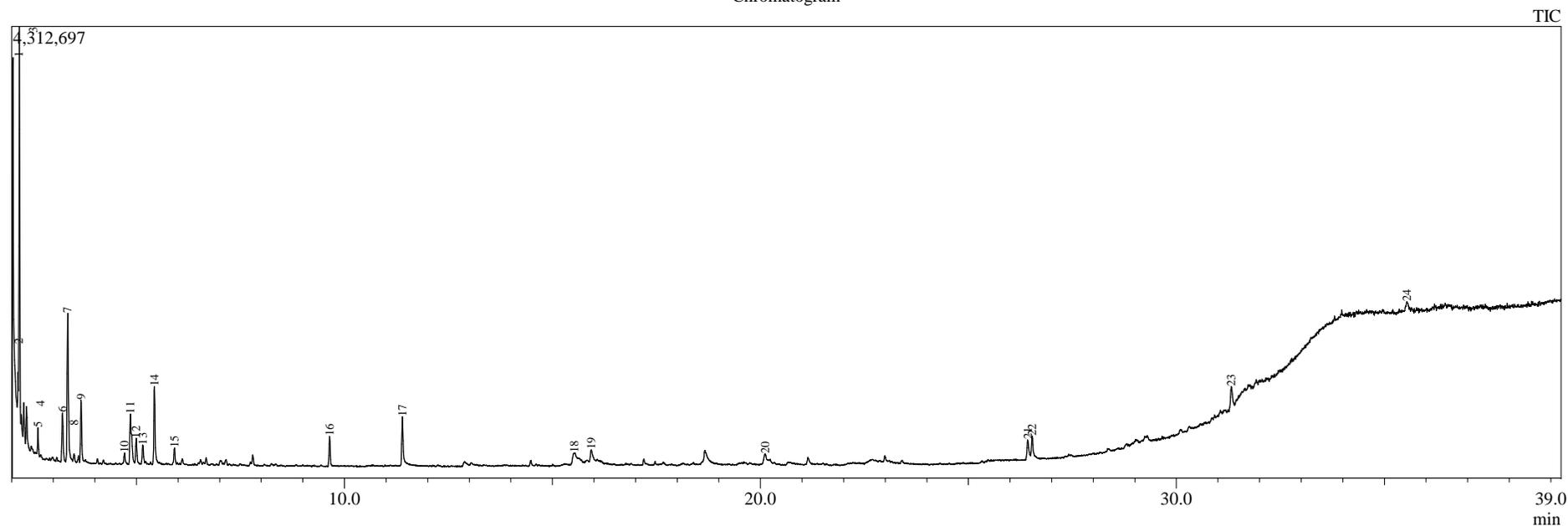
MassPeaks:119

RawMode:Averaged 31.3-31.3(3520-3522) BasePeak:396(6183)

BG Mode:Calc. from Peak



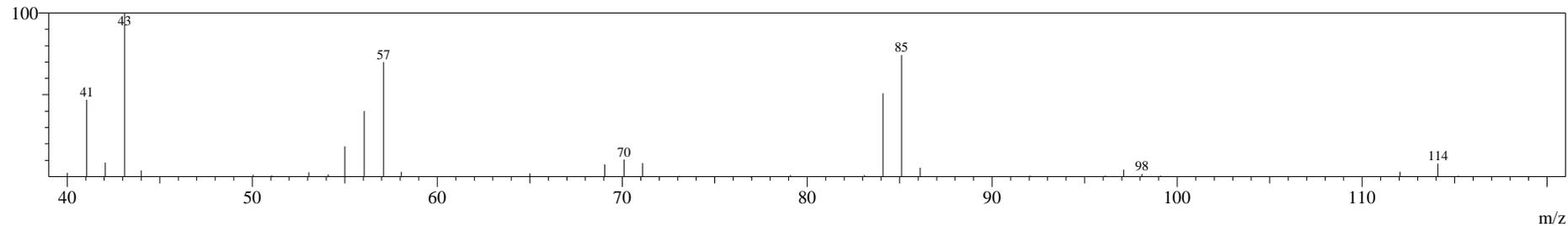
Chromatogram



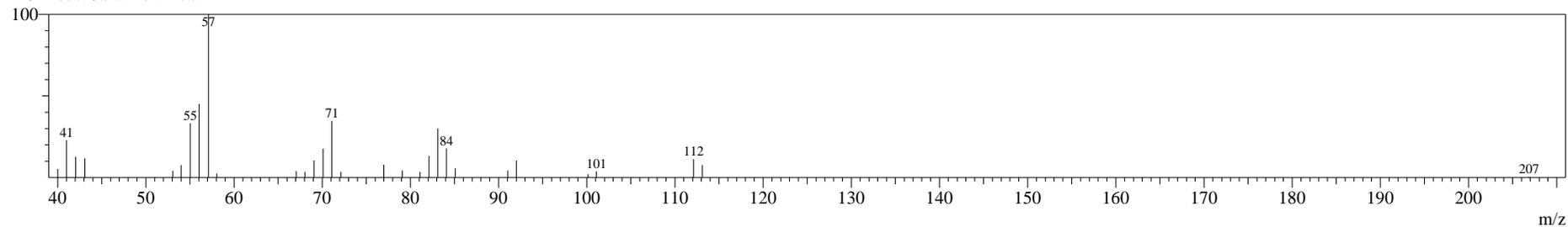
Peak Report TIC

Peak#	R.Time	Area	Area%	Height	Height%	Name	Base m/z
1	2.030	11020021	28.59	4009700	24.53	Pentafluoropropionic acid, heptyl ester	43.10
2	2.152	1670381	4.33	975821	5.97	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	43.10
3	2.185	7408660	19.22	4270061	26.12	Toluene	91.05
4	2.359	1935406	5.02	600591	3.67	Dichloroacetic acid, 2-ethylhexyl ester	43.10
5	2.632	1062431	2.76	330394	2.02	Hexane, 2,4-dimethyl-	43.05
6	3.222	979952	2.54	465680	2.85	Ethylbenzene	91.05
7	3.348	3338748	8.66	1415807	8.66	o-Xylene	91.05
8	3.501	154286	0.40	74825	0.46	Hexane, 2,3,4-trimethyl-	43.05
9	3.670	1231095	3.19	593160	3.63	o-Xylene	91.05
10	4.713	208009	0.54	98597	0.60	Benzene, propyl-	91.05
11	4.855	1491755	3.87	475592	2.91	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	105.00
12	4.995	550325	1.43	245220	1.50	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	105.10
13	5.153	422645	1.10	180660	1.11	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	105.10
14	5.431	1646325	4.27	739955	4.53	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	105.05
15	5.915	313763	0.81	152213	0.93	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	105.05
16	9.642	577978	1.50	288706	1.77	Dodecane	57.05
17	11.392	1036007	2.69	456068	2.79	Tridecane	57.10
18	15.524	359141	0.93	73675	0.45	1-Nonadecene	97.10
19	15.932	417134	1.08	109221	0.67	1-Nonadecene	43.05
20	20.114	439941	1.14	94887	0.58	1-Nonadecene	97.10
21	26.426	583440	1.51	183257	1.12	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	149.00
22	26.532	530685	1.38	202417	1.24	1,2-Benzenedicarboxylic acid, mono(2-ethylhexyl) ester	149.00
23	31.319	778747	2.02	218207	1.33	Stigmast-5-en-3-ol, oleate	396.20
24	35.541	383534	1.00	91738	0.56	Bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl] maleate	57.05
		38540409	100.00	16346452	100.00		

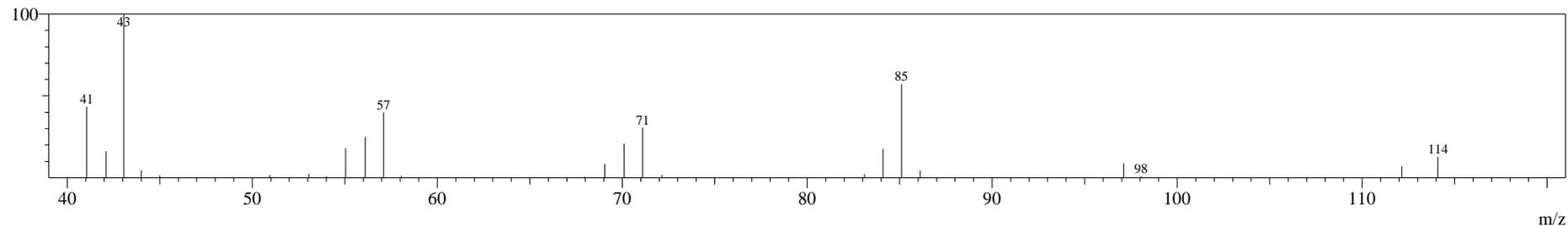
Line#:5 R.Time:2.4(Scan#:44)
MassPeaks:34
RawMode:Averaged 2.4-2.4(43-45) BasePeak:43(61671)
BG Mode:Calc. from Peak



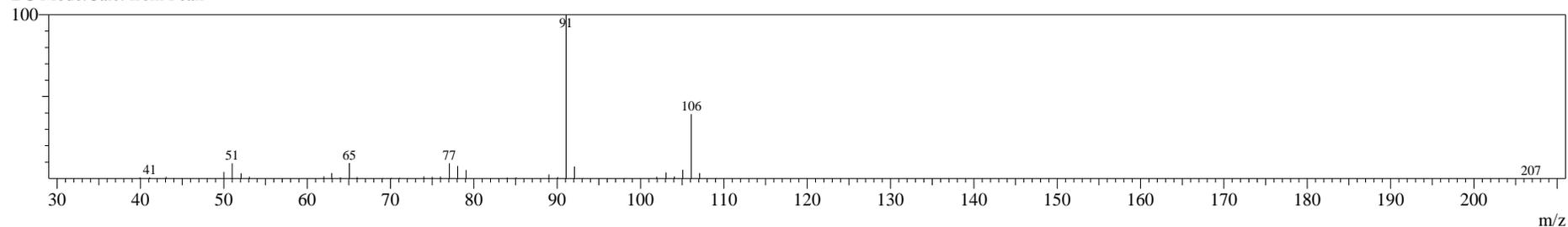
Line#:6 R.Time:2.5(Scan#:57)
MassPeaks:30
RawMode:Averaged 2.5-2.5(56-58) BasePeak:57(10704)
BG Mode:Calc. from Peak



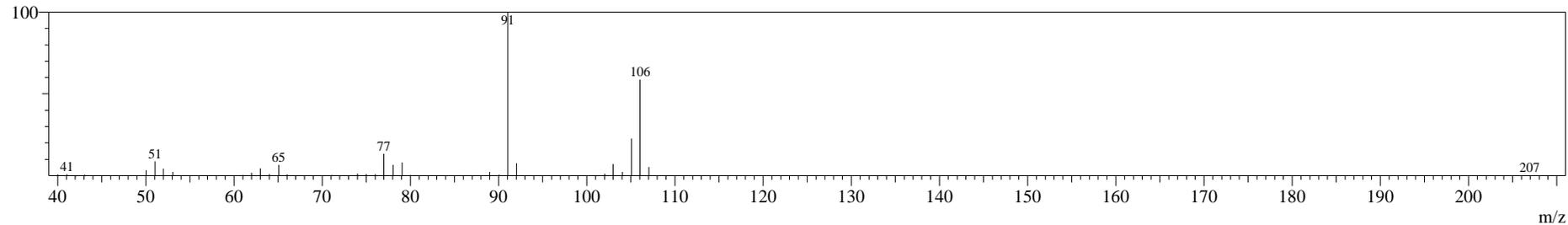
Line#:7 R.Time:2.6(Scan#:77)
MassPeaks:27
RawMode:Averaged 2.6-2.6(76-78) BasePeak:43(51643)
BG Mode:Calc. from Peak



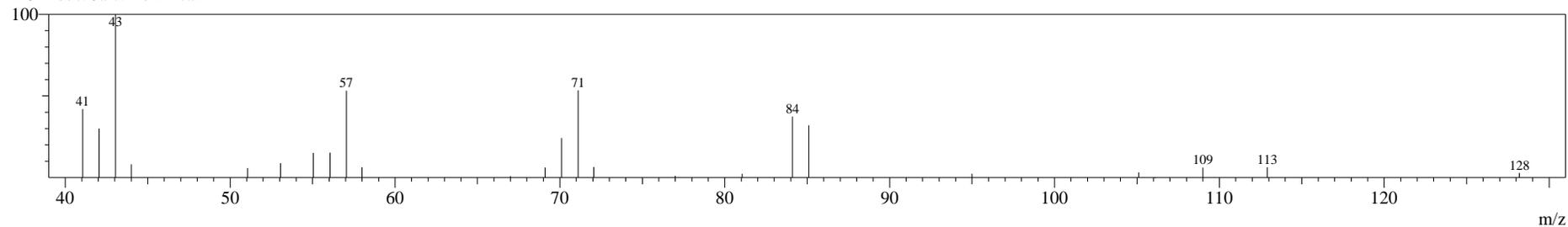
Line#:8 R.Time:3.2(Scan#:148)
MassPeaks:40
RawMode:Averaged 3.2-3.2(147-149) BasePeak:91(181806)
BG Mode:Calc. from Peak



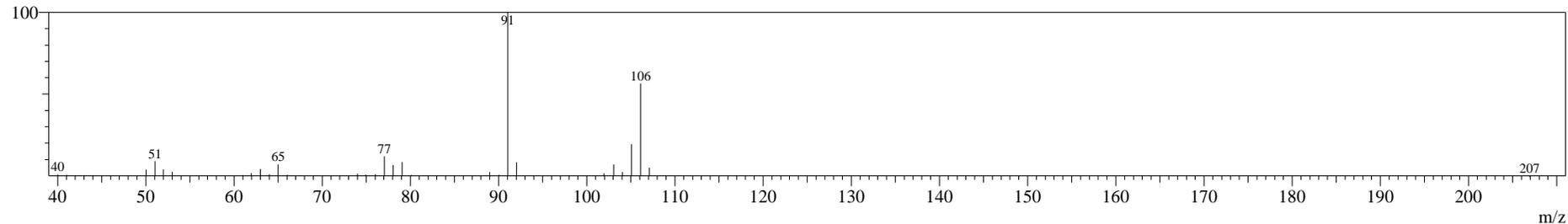
Line#:9 R.Time:3.4(Scan#:163)
MassPeaks:50
RawMode:Averaged 3.3-3.4(162-164) BasePeak:91(449201)
BG Mode:Calc. from Peak



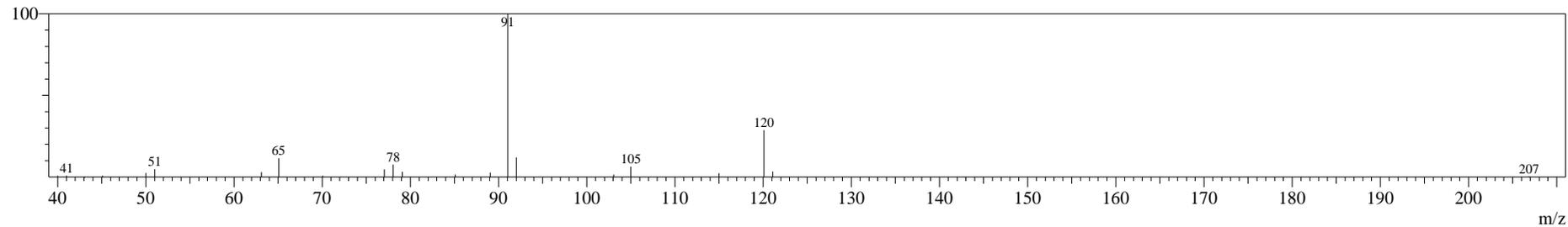
Line#:10 R.Time:3.5(Scan#:181)
MassPeaks:25
RawMode:Averaged 3.5-3.5(180-182) BasePeak:43(14506)
BG Mode:Calc. from Peak



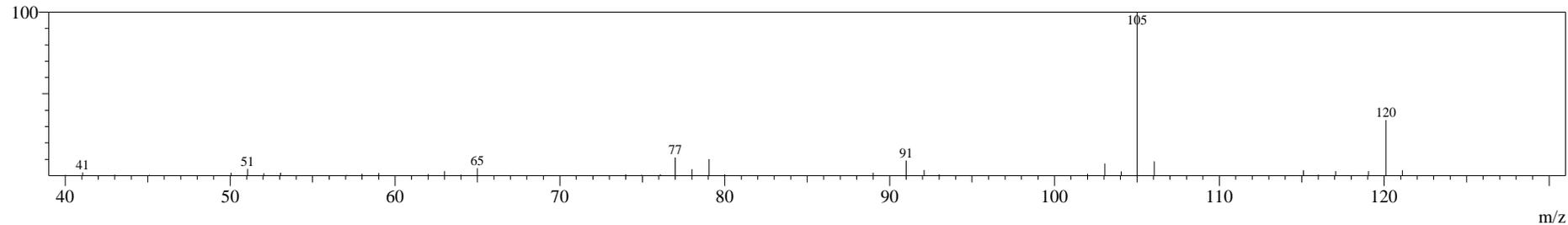
Line#:11 R.Time:3.7(Scan#:201)
MassPeaks:44
RawMode:Averaged 3.7-3.7(200-202) BasePeak:91(193652)
BG Mode:Calc. from Peak



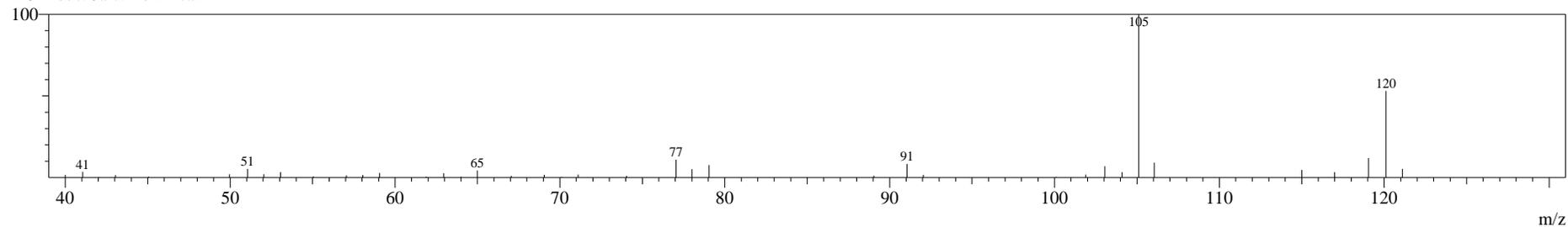
Line#:12 R.Time:4.7(Scan#:327)
MassPeaks:22
RawMode:Averaged 4.7-4.7(326-328) BasePeak:91(48523)
BG Mode:Calc. from Peak



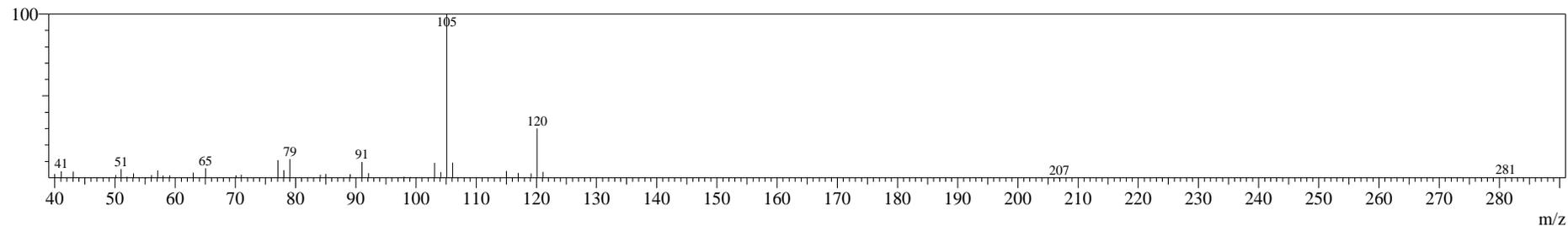
Line#:13 R.Time:4.9(Scan#:344)
MassPeaks:49
RawMode:Averaged 4.9-4.9(343-345) BasePeak:105(182182)
BG Mode:Calc. from Peak



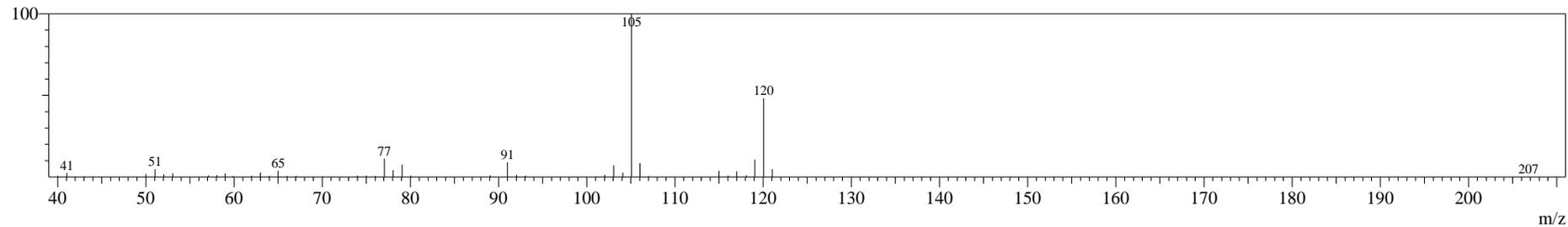
Line#:14 R.Time:5.0(Scan#:360)
MassPeaks:40
RawMode:Averaged 5.0-5.0(359-361) BasePeak:105(79011)
BG Mode:Calc. from Peak



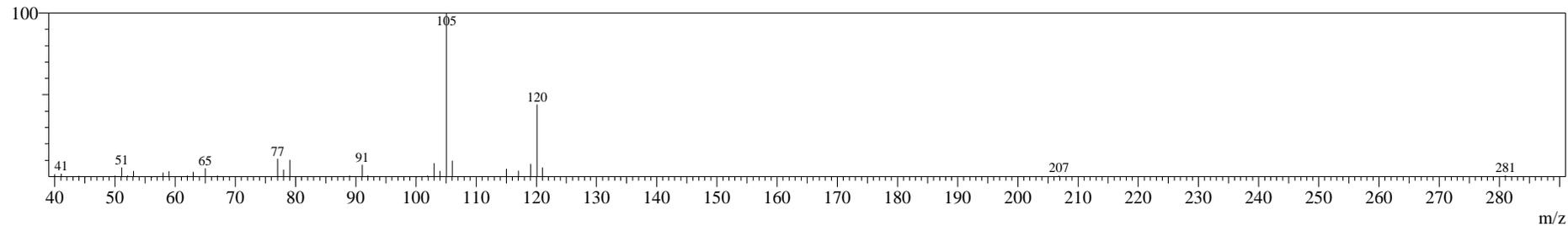
Line#:15 R.Time:5.2(Scan#:379)
MassPeaks:38
RawMode:Averaged 5.1-5.2(378-380) BasePeak:105(62926)
BG Mode:Calc. from Peak



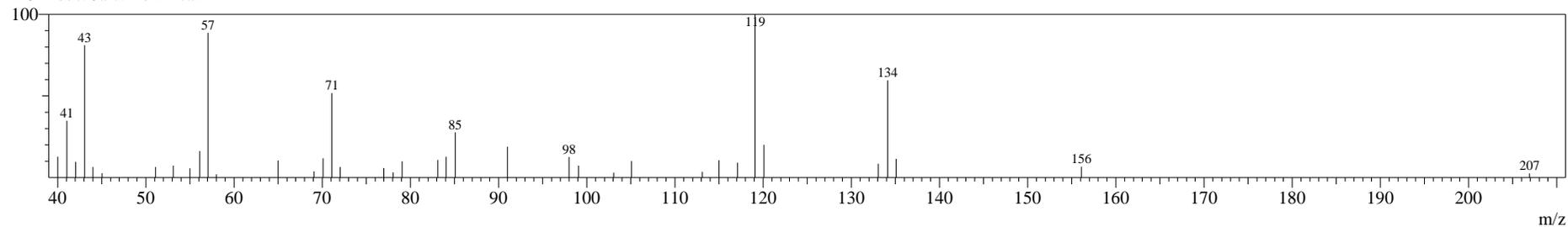
Line#:16 R.Time:5.4(Scan#:413)
MassPeaks:48
RawMode:Averaged 5.4-5.4(412-414) BasePeak:105(257031)
BG Mode:Calc. from Peak



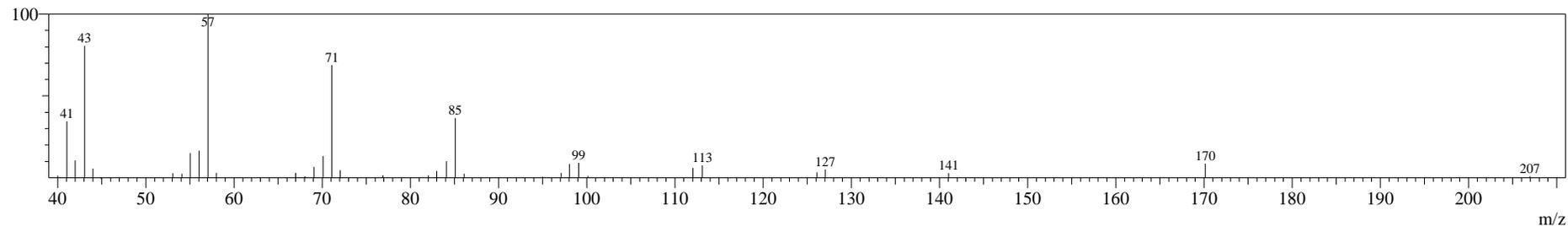
Line#:17 R.Time:5.9(Scan#:471)
MassPeaks:34
RawMode:Averaged 5.9-5.9(470-472) BasePeak:105(52943)
BG Mode:Calc. from Peak



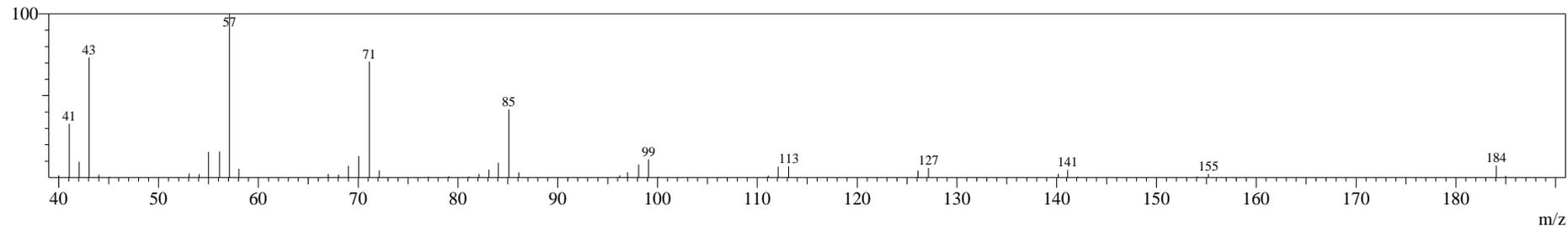
Line#:18 R.Time:7.8(Scan#:696)
MassPeaks:38
RawMode:Averaged 7.8-7.8(695-697) BasePeak:119(10920)
BG Mode:Calc. from Peak



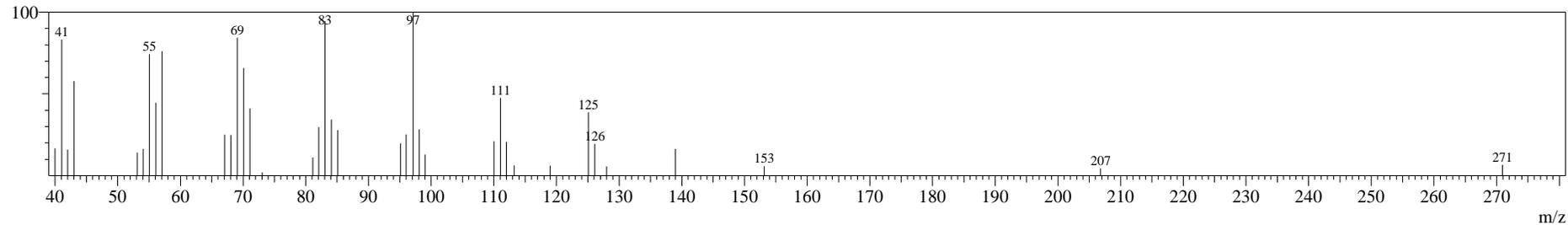
Line#:19 R.Time:9.6(Scan#:918)
MassPeaks:36
RawMode:Averaged 9.6-9.7(917-919) BasePeak:57(51477)
BG Mode:Calc. from Peak



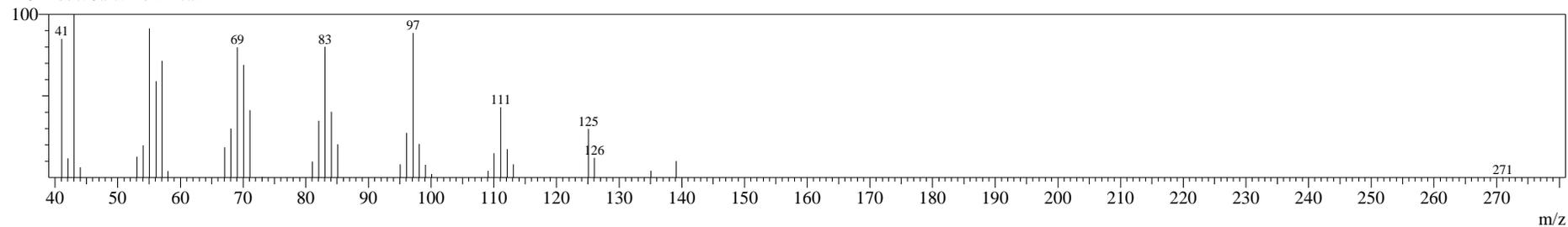
Line#:20 R.Time:11.4(Scan#:1128)
MassPeaks:45
RawMode:Averaged 11.4-11.4(1127-1129) BasePeak:57(83083)
BG Mode:Calc. from Peak



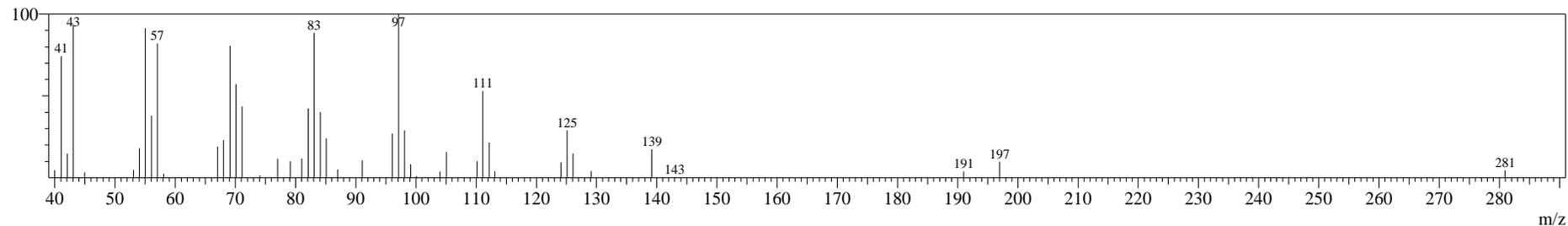
Line#:21 R.Time:15.5(Scan#:1624)
MassPeaks:37
RawMode:Averaged 15.5-15.5(1623-1625) BasePeak:97(6041)
BG Mode:Calc. from Peak



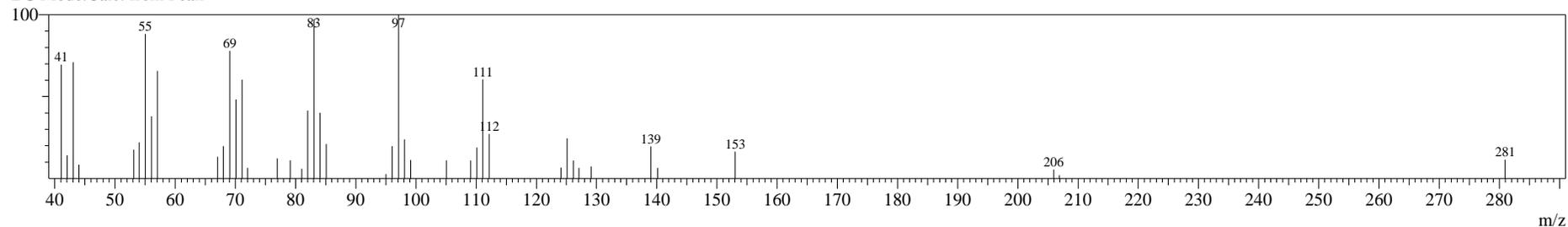
Line#:22 R.Time:15.9(Scan#:1673)
MassPeaks:38
RawMode:Averaged 15.9-15.9(1672-1674) BasePeak:43(8894)
BG Mode:Calc. from Peak



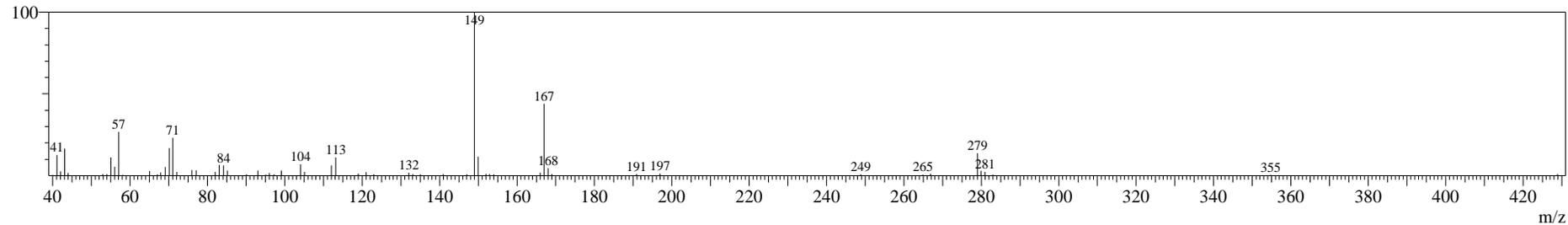
Line#:23 R.Time:18.7(Scan#:2001)
MassPeaks:48
RawMode:Averaged 18.7-18.7(2000-2002) BasePeak:97(8764)
BG Mode:Calc. from Peak



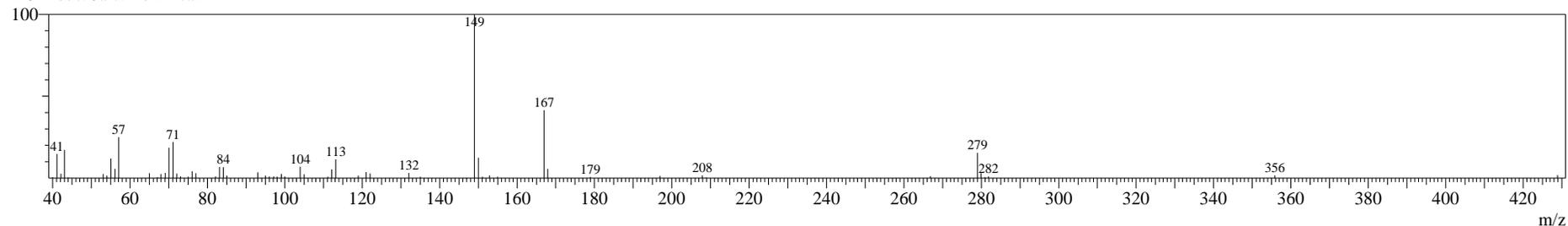
Line#:24 R.Time:20.1(Scan#:2175)
MassPeaks:43
RawMode:Averaged 20.1-20.1(2174-2176) BasePeak:97(6323)
BG Mode:Calc. from Peak



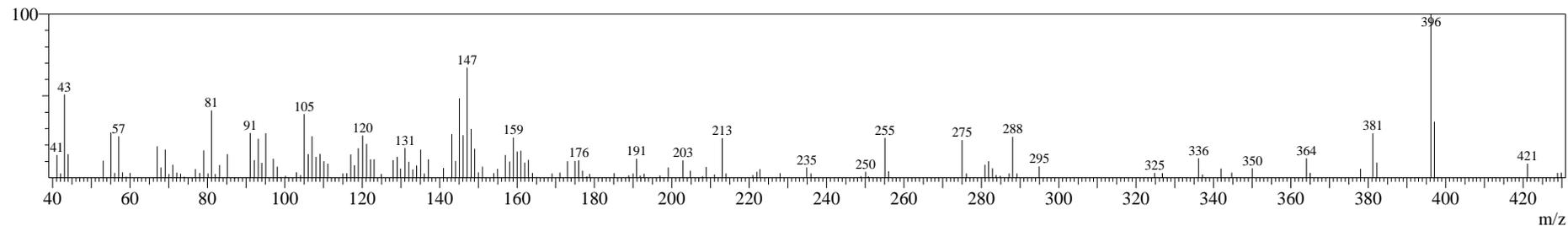
Line#:25 R.Time:26.4(Scan#:2932)
MassPeaks:64
RawMode:Averaged 26.4-26.4(2931-2933) BasePeak:149(41042)
BG Mode:Calc. from Peak



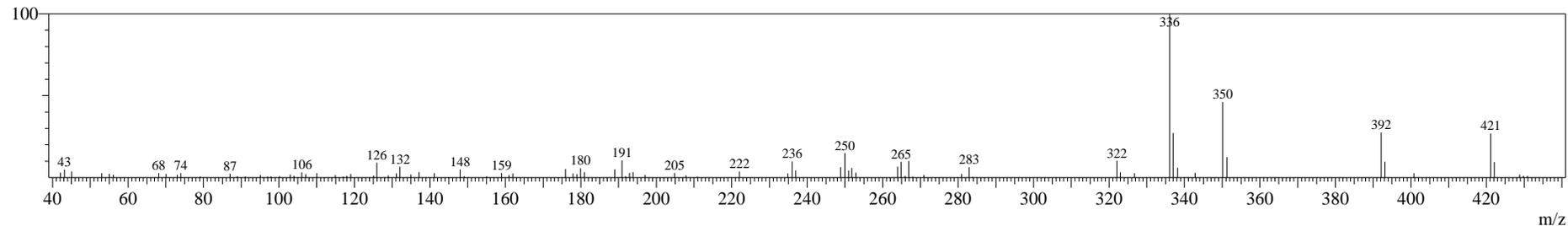
Line#:26 R.Time:26.5(Scan#:2945)
MassPeaks:62
RawMode:Averaged 26.5-26.5(2944-2946) BasePeak:149(45654)
BG Mode:Calc. from Peak



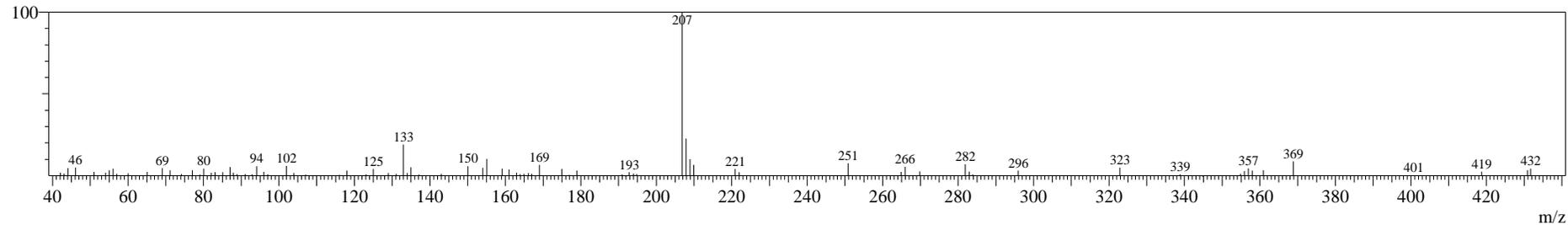
Line#:27 R.Time:31.3(Scan#:3519)
MassPeaks:149
RawMode:Averaged 31.3-31.3(3518-3520) BasePeak:396(12958)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:28 R.Time:31.6(Scan#:3549)
MassPeaks:92
RawMode:Averaged 31.6-31.6(3548-3550) BasePeak:336(13340)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:29 R.Time:33.8(Scan#:3817)
MassPeaks:96
RawMode:Averaged 33.8-33.8(3816-3818) BasePeak:207(14541)
BG Mode:Calc. from Peak



Line#:30 R.Time:35.5(Scan#:4026)
MassPeaks:121
RawMode:Averaged 35.5-35.6(4025-4027) BasePeak:57(14836)
BG Mode:Calc. from Peak

